

Une nouvelle réaction des dithioacétals : leur transformation en nitriles α -thioéthers par action de ICN.

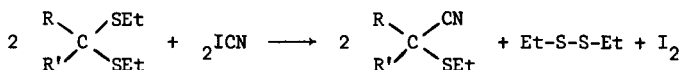
Francis POCHAT et Emile LEVAS

(Laboratoire de Synthèse Organique)

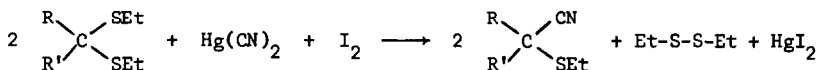
Université de Rennes I, Avenue du Général-Leclerc, RENNES, FRANCE.

(Received in France 28 January 1976; received in UK for publication 23 March 1976)

Nous avons observé qu'au sein de l'acétonitrile et à température ordinaire ou peu élevée, l'iodure de cyanogène réagit avec les dithioacétals d'aldéhydes ou de cétones avec mise en liberté d'iode et formation d'un nitrile α -thioéther selon l'équation :



La possibilité de former *in situ* l'iodure de cyanogène par action d'iode sur $\text{Hg}(\text{CN})_2$ rend cette méthode de synthèse particulièrement séduisante. Comme il se forme de l'iode au cours de la réaction, on peut n'en utiliser qu'une mole par mole de cyanure mercurique :



Conditions opératoires. Nous avons en général utilisé un excès de réactif : à la solution de dithioacétal (0,015 mole) dans 10 cm³ d'acétonitrile, on ajoute le cyanure mercurique (0,015 mole), puis l'iode en paillettes (0,015 mole); l'ensemble est agité et chauffé à 60° pendant 20 minutes environ. Après séparation du précipité de HgI_2 et élimination du solvant, le résidu additionné de CCl_4 est agité avec une solution concentrée de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (de façon à éliminer le ICN et le HgI_2 restant), séché après décantation et distillé.

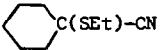
Les rendements obtenus après distillation (voir tableau I) sont en général relativement bons sauf lorsqu'il y a formation de produits supérieurs goudronneux; dans ce cas, ils sont fortement améliorés en réalisant la réaction à température inférieure (1 h à 0°, puis 1 à 2 heures à température ordinaire).

Les nitriles α -thioéthers sont des liquides dont la structure a été confirmée

par spectres RMN et IR (bande nitrile faible à moyenne vers 2240 cm^{-1}).

TABLEAU I

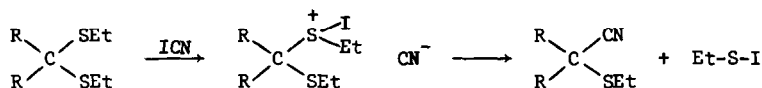
Nitriles α -thioéthers

		Mode opératoire	Rdts %	E
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(SET)-CN}$	20 min à 60°	80	106-106°5/1
2	$\text{Me-CH}_2\text{-CH(SET)-CN}$	"	72	81-82°/10
3	$\text{Me-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(SET)-CN}$	"	56	76-78°/4
4	$\text{Me}_2\text{CH-CH(SET)-CN}$	"	66	80-81°/6
5	$\text{Et-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(SET)-CN}^*$	"	47	107-109°/1
6	$\text{Me-(CH}_2)_4\text{-CH(SET)-CN}$	"	73	84-85°/0,8
7	$\text{Me-(CH}_2)_5\text{-CH(SET)-CN}$	"	69	98-99°/1,2
8	 C(SET)-CN	5 min à 80°	55	78-80°/1
9	$\text{Me}_2\text{C(SET)-CN}$	1 h à 0°	48	75-78°/20
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underset{\text{Me}}{\text{C}}\text{(SET)-CN}$	"	15	95-97°/1,2
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(SET)-CN}$	"	72	125-126°/1
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{Me}}{\text{C}}\text{(SET)-CN}$	"	61	121-122°/0,5
13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(SC}_6\text{H}_5\text{)-CN}^{***}$	20 min à 60°	64	F= 49,5-50°5

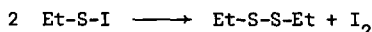
* le dithioacétal de départ a été préparé par action de EtSH sur l'acroléine.

*** à partir de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(SC}_6\text{H}_5\text{)}_2$; après traitement par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, le disulfure $(\phi\text{-S})_2$ est séparé par un traitement par HCO_2H à température ordinaire qui ne dissout que le nitrile.

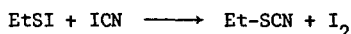
Mécanisme. - On peut penser, étant donné le mode de polarisation de la molécule ICN et l'utilisation d'un solvant dipolaire aprotique, que la réaction fait appel à la formation d'un sel de sulfonium immédiatement suivie d'une substitution nucléophile avec élimination d'un iodure de sulfényle :



L'iodure de sulfényle peu stable (1), se décompose rapidement en disulfure :



L'expérience montre cependant que si l'on n'obtient effectivement comme sous-produit que du disulfure dans quelques cas (et en particulier lorsque la réaction est effectuée à 0° avec certains dithioacétals), il y a en général formation concomitante de EtSCN en proportion variable, parfois supérieure à celle du disulfure, que le réactif utilisé soit le mélange $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{-I}_2$ ou du ICN préalablement préparé. Nous avons vérifié que dans les conditions opératoires utilisées, il n'y a pas de réaction entre ICN et $(\text{EtS})_2$; il est donc probable que le thiocyanate est formé à partir de EtSI par une réaction concurrente de sa transformation en disulfure :



Cette hypothèse a été confirmée par l'obtention dans l'acétonitrile de EtSCN par action de l'iode sur un mélange de ICN et de thiolate $(\text{EtS})_2\text{Hg}$ tandis qu'en l'absence de ICN la réaction mène exclusivement à $(\text{EtS})_2$.

Il est à noter enfin que nous n'avons jamais observé de réaction de disubstitution : le groupement nitrile fortement attracteur, introduit lors de la première substitution, désactive donc complètement la fonction thioéther vis à vis de l'iodure de cyanogène.

Intérêt pratique de la réaction. - Etant donnée la transformation facile et quasi quantitative des dérivés carbonylés en dithioacétals, nous pensons que les nitriles α -thioéthers pourront constituer des intermédiaires de synthèse, à partir des aldéhydes et des cétones, de diverses fonctions. Dans ce domaine de recherches encore en cours d'étude, signalons les quelques résultats suivants, tous obtenus à partir du dérivé du benzaldéhyde $\phi\text{-CH}(\text{SEt})\text{-CN}$:

- hydrolyse alcaline en acide $\phi\text{-CH}(\text{SEt})\text{-CO}_2\text{H}$ (83%)
- désulfuration en nitrile $\phi\text{-CH}_2\text{-CN}$ (80%) par action du nickel de Raney et de l'acide formique (30 mm à 70°)

- l'alkylation en ϕ -CR(SEt)-CN avec R= Me, Et ou $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{Me}$ (82 à 88%) par action d'un dérivé halogéné à 0° sur le carbanion préparé très facilement par action de NaH au sein de l'acétonitrile à 0°.

Référence

- (1) SENNING, *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, 1971, Tome I, p. 331, Dekker Editeur.