

Un nouvel exemple d'équilibre entre formes méso et racémique.

Désulfénylation d'un α -dithioéther en oléfine par action de CH_3COCl et AlCl_3 .

Francis POCHAT

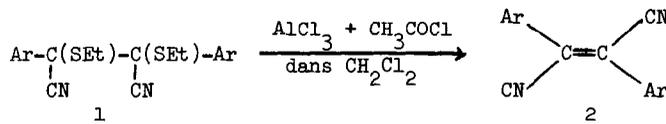
(Laboratoire de Synthèse Organique)

Université de Rennes I, Avenue du Général-Leclerc, 35042 RENNES CEDEX, FRANCE.

(Received in France 29 November 1977; received in UK for publication 31 January 1978)

On ne connaît qu'un nombre restreint d'interconversions d'isomères *méso* et *dl* ; signalons par exemple, la mise en équilibre par chauffage au dessus de 125° des isomères du dinitrile $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{-C}_6\text{H}_5$ étudiée par Peterson (1).

Le développement de notre étude sur les nitriles α -thioéthers facilement obtenus par action de ICN sur les mercaptals (2), nous a conduit à mettre au point une préparation de dithioéthers 1 et à mettre en évidence une isomérisation analogue à celle étudiée par Peterson, mais pouvant être déjà rapide à température ordinaire ou peu élevée. D'autre part, nous avons trouvé que l'action sur les composés 1 de AlCl_3 et de CH_3COCl constituait une méthode intéressante, et à notre connaissance originale, de désulfénylation avec formation d'une double liaison :



I - Synthèse des dinitriles thioéthers 1.

Ces dinitriles sont facilement obtenus, sous forme d'un mélange d'isomères, en agitant pendant 40 mn une solution étherée portée à l'ébullition d'un dérivé $\text{Ar-CBr}(\text{SEt})\text{-CN}$ [préparé par action du brome sur $\text{Ar-CH}(\text{SEt})\text{-CN}$ (3)] avec du cuivre en poudre ; on utilise en général 1,1 at-g de cuivre/mole sauf dans le cas des dérivés *o*-chloré et *p*-nitré, pour lesquels il est nécessaire pour avoir de bons rendements d'opérer à plus basse température (agitation une nuit, respectivement à 0° ou à température ordinaire) en présence de 1,4 at-g de cuivre/mole.

Séparation des stéréoisomères. La phase étherée est décantée et le précipité de CuBr rincé à l'éther, puis agité avec un mélange de CH_2Cl_2 et de HCl glacé dilué (1/3). Les solutions dans l'éther et dans CH_2Cl_2 sont évaporées séparément sous vide et à température ordinaire.

Dans tous les cas, la quasi totalité du dinitrile obtenu sous forme d'un mélange de diastéréoisomères, se trouve soit dans la solution étherée, soit dans CH_2Cl_2 , sauf dans le cas de $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ pour lequel on constate que la solution dans CH_2Cl_2 renferme l'un des

isomères pratiquement pur^{*}, et la solution étherée un mélange riche en l'autre forme que l'on peut purifier par lente cristallisation à température ordinaire de sa solution dans MeOH.

Lorsque Ar ≠ C₆H₅, les isomères ont pu être également isolés à l'état pur (sauf dans le cas de Ar = *o*-chlorophényle) selon des modes opératoires qui seront décrits en détail dans une autre publication. Le tableau I rassemble les caractéristiques des composés préparés.

TABLEAU I

Dinitriles Ar-C(SET)(CN)-C(SET)(CN)-Ar 1

Ar	Rdt % (a)	F°C (b)	
		isomère A	isomère B
C ₆ H ₅	72	144	135
<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄	42	172 déc.	
<i>m</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	57	131	100
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	86	170	160
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	93,5	220 déc.	150

(a) Rdt, par rapport à Ar-CH(SET)-CN, en mélange d'isomères non séparés. (b) Point de fusion instantanée.

Etude RMN. Dans chaque cas, les deux isomères séparés par cristallisation ont des spectres de RMN se différenciant nettement par la position du triplet relatif au groupement S-CH₂-CH₃, et éventuellement la position des singulets relatifs aux groupements Me ou MeO fixés sur les noyaux (voir tableau II). Nous avons constaté que les spectres des solutions des isomères A et B évoluaient vers un même spectre correspondant à celui d'un mélange A + B en proportions voisines. Cette évolution est rapide, en moins de 5 minutes à 76° dans CCl₄. (Dans le cas de Ar = *p*-NO₂-C₆H₄, insoluble dans CCl₄, l'évolution dure moins de 10 minutes à 40° dans CDCl₃).

* Dans ce cas, le CuBr formé retient préférentiellement l'isomère B comme nous avons pu le vérifier en agitant plusieurs heures à température ordinaire une solution étherée d'un mélange des deux isomères avec ce sel.

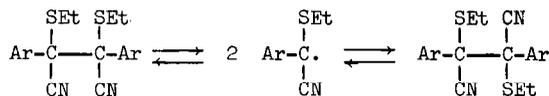
TABLEAU II

Spectres de RMN

Ar	isomères	δ CH ₃ *	δ Me-Ph et MeO-Ph	massif aromatique
C ₆ H ₅	A	1,17		deux massifs "centrés" à 7,60 et 7,88
	B	1,28		un massif "centré" à 7,53
<i>m</i> -MeO-C ₆ H ₄	A	1,18	3,87	massif étalé entre 6,83 et 7,58
	B	1,30	3,78	massif étalé entre 6,78 et 7,50
<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	A	1,15	2,45	"doublets" centrés à 7,37 et 7,77
	B	1,25	2,39	"doublets" centrés à 7,23 et 7,52
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	A	1,18		"doublets" centrés à 8,18 et 8,53
	B	1,30		"doublets" centrés à 7,95 et 8,42

* Centre du triplet du groupement S-CH₂-CH₃ (le groupement CH₂ se présente dans tous les cas sous la forme d'un multiplet étalé entre 2 et 3 ppm environ). Spectres dans CCl₄ sauf pour Ar = *p*-CH₃-C₆H₄ et *p*-NO₂-C₆H₄ (CDCl₃). δ en ppm par rapport au TMS.

Ces observations ne peuvent s'interpréter que par l'établissement d'un équilibre *méso* \rightleftharpoons *dl* faisant très probablement appel, comme celui étudié par Peterson à un intermédiaire radicalaire :



A l'appui de la formation de cet intermédiaire radicalaire, notons que le chauffage de 1 en solution dans C₆H₅SH, qui joue le rôle de donneur d'hydrogène, mène de façon quantitative à Ar-CH(SEt)-CN. D'autre part, la structure des dimères a été vérifiée dans le cas de Ar = C₆H₅, par spectrographie de masse (M⁺ = 352) et par désulfurisation avec le nickel de Raney dans HCO₂H à 65°C, qui conduit à un mélange de trois dinitriles et d'un peu de cyanure de benzyle. Les trois dinitriles, C₆H₅-CHCN-CHCN-C₆H₅ *méso* et *thréo*, et C₆H₅-C(CN)=C(CN)-C₆H₅ *trans*, ont été séparés par cristallisation.

Signalons enfin que dans le cas de Ar = *o*-chlorophényle, nous n'avons pu isoler qu'un seul composé fondant à F = 172°. Celui-ci dissous dans CDCl₃ donne un spectre de RMN correspondant à un mélange de deux isomères dans une proportion 1/2. Il y aurait donc dans ce cas établissement rapide d'un équilibre dès la mise en solution à température

ordinaire.

L'attribution aux isomères A et B de la configuration *méso* ou *dl* ne peut donc être faite par voie chimique en raison de l'isomérisation rapide de chaque forme. Seule une détermination de configuration absolue par radiocristallographie permettrait de résoudre ce problème. Nous pouvons seulement présumer, comme cela a déjà été fait dans le passé, que ce sont les isomères dont le point de fusion est le plus élevé qui ont la configuration *méso* (1).

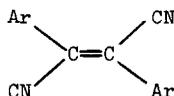
II - Préparation des *trans* dicyanostilbènes 2

La désulfénylation est réalisée en portant à reflux, et en agitant pendant 20 minutes, une solution de dimère dans le dichlorométhane, additionnée de AlCl_3 (3,5 moles/mole) puis de chlorure d'acétyle (2,6 moles/mole). Après hydrolyse, le stilbène est obtenu par évaporation du solvant et des sous produits parmi lesquels nous avons identifié $\text{CH}_3\text{-COSEt}$ et Et-S-S-Et .

Nous poursuivons l'étude de cette réaction afin d'en préciser si possible le mécanisme. Signalons que la désulfénylation a échoué dans le cas de $\text{Ar} = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, et que, dans le cas de $\text{Ar} = o\text{-chlorophényle}$, il y a formation concomitante d'une importante quantité de Ar-CCl(SET)-CN .

Le tableau III donne les rendements en *dérivés recristallisés*.

TABLEAU III



Ar	Rdt %	F° C
C_6H_5	65	160-161 (a)
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	70	197-198 (b)
$m\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	60	138-140
$o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	50	172-172,5

(a) Litt., (4) F= 161°.

(b) Litt., (5) F= 197°.

Références

- 1 - L.I. PETERSON, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2677 (1967).
- 2 - F. POCHAT et E. LEVAS, Tetrahedron Lett., 1491 (1976).
- 3 - F. POCHAT, Tetrahedron Lett., 3813 (1977).
- 4 - D.G. COE, M.M. GALE, R.P. LINSTED et C.J. TIMMONS, J. Chem. Soc., 123 (1957).
- 5 - J.N. CHATTERJEA, S.N.P. GUPTA et N. PRASAD, Chem. Ber., 99, 2699 (1966).