

Voies d'accès aux nitriles thioéthers  $RR'C=C(SET)-CN$

Francis POCHAT

(Laboratoire de Synthèse Organique)

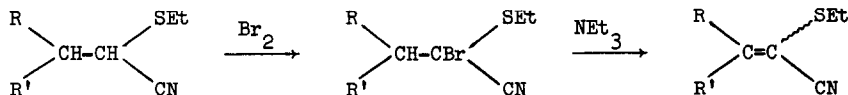
Université de Rennes I, Avenue du Général-Leclerc, 35042 RENNES CEDEX, FRANCE.

(Received in France 14 March 1978; received in UK for publication 25 May 1978)

On connaît deux voies d'accès aux nitriles acryliques  $\alpha$ -thioéthers  $CH_2=C(SR)-CN$ , l'une par addition d'un chlorure de sulfényle à  $CH_2=CH-CN$  suivie d'une déshydrohalogénéation (1), et l'autre par addition d'un mercaptan à  $CH_2=C(Cl)-CN$  suivie d'une action de KBr dans le DMF (2).

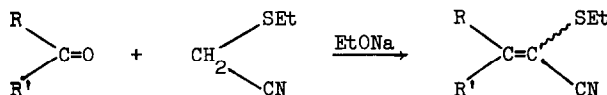
Les homologues  $R-CH=C(SR)-CN$  et surtout  $RR'C=C(SR)-CN$  restent peu connus. Seuls trois dérivés du type  $Ar-CH=C(SPh)-CN$  ont été préparés par condensation de  $Ar-CHO$  avec  $CN-CH_2-SPh$  en présence de *t*-BuOK (3) (Rdt 32-46%) ou avec le phosphonate  $(EtO)_2P(O)-CH(SPh)-CN$  (4) (Rdt 68%), cette dernière méthode n'étant pas généralisable aux aldéhydes énolisables et aux cétones. Nous proposons deux nouvelles méthodes de préparation de ces composés applicables aux dérivés mono et disubstitués aliphatiques.

La première méthode utilise comme matière première les nitriles  $\alpha$ -thioéthers  $RR'CH-CH(SET)-CN$ , facilement obtenus par action de ICN sur les mercaptals d'aldéhydes (5)



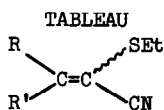
La méthode est rapide car elle ne nécessite pas l'isolement du dérivé bromé et donne de bons rendements même dans le cas de  $R=R'=Ph$  (voir tableau).

La deuxième méthode met en jeu le dérivé  $EtS-CH_2-CN$  que l'on peut facilement préparer soit à partir de  $Cl-CH_2-CN$  (6) soit par notre méthode (5 a) à partir du mercaptal  $CH_2(SET)_2$  (Rdt 75%). Il suffit de condenser ce dérivé avec un aldéhyde ou une cétone en présence de EtONa.



Cette méthode nous a donné en général de très bons rendements sauf dans le cas de  $CH_3CHO$  (37%) et de la benzophénone trop peu réactive.

La structure des composés obtenus a été vérifiée par RMN et IR. Lorsque  $R \neq R'$ , on obtient un mélange d'isomères Z et E en proportions voisines, quelle que soit la méthode.



R	R'	Rdt % *		Eb °C
		méthode A	méthode B	
<u>1</u> Me	H	69	37	80-82/15
<u>2</u> Et	H	65		84-86/10
<u>3</u> n Bu	H	72		75-76/1
<u>4</u> Ph	H	80	80	111-113/0,6
<u>5</u> Me	Me	78	80	90-91/10
<u>6</u> Et	Et		76	109-110/10
<u>7</u> $-(\text{CH}_2)_5-$			81	102-103/1,5
<u>8</u> iso Pr	H		65	104-106/25
<u>9</u> p-MeO-Ph	H		78	155-156/1
<u>10</u> Ph-CH=CH	H		74	138-140/0,65
<u>11</u> Ph	Ph	78	0	F= 53,5-54,5

\* *Méthode A.* Addition à  $\text{RR}'\text{CH}-\text{CH}(\text{SET})-\text{CN}$  dans  $\text{CCl}_4$  d'un excès de brome, agitation à  $40^\circ$  pendant 40 mn (75 mn pour le dérivé 5 et 11), puis addition de  $\text{NET}_3$  (2 moles/mole), reflux 30 mn, traitement par HCl dilué. La quantité de brome nécessaire pour qu'il ne reste pas de produit de départ est variable selon le cas : 1,2 mole/mole pour 1, 1,5 pour 2 et 3, 1,1 pour 4 et 1,8 pour 5 et 11 (5b).

*Méthode B.* On ajoute une solution de  $\text{EtONa}$  (0,7 mole) à une solution alcoolique de  $\text{EtS}-\text{CH}_2-\text{CN}$  (1 mole) et d'aldéhyde ou de cétone (1,1 mole ; 3 moles dans le cas de  $\text{Me}-\text{CO}-\text{Me}$  et  $\text{Et}-\text{CO}-\text{Et}$ ). Repos une nuit à température ordinaire. Dans le cas des aldéhydes, il est possible de réduire la quantité de  $\text{EtONa}$  et le temps de réaction (3 h).

#### Références

- 1 - I.L. KNUJANC, M.G. LIN'KOVA, N.D. KULESHOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1069 (1966)
- 2 - K.D. GUNDERMAN, *Chem. Ber.*, 68, 1432 (1955) ; K.D. GUNDERMAN et R. THOMAS, *ibid.*, 89, 1263 (1956) ; K.D. GUNDERMAN, Brevet Allemand 1 035 646 (1958), *Chem. Abstr.*, 55, 2490a (1961).
- 3 - H. DRESSLER et J.E. GRAHAM, *J. Org. Chem.*, 32, 985 (1967).
- 4 - S.E. DINIZO, R.W. FREERKSEN, W.E. PABST et D.S. WATT, *J. Org. Chem.*, 41, 2846 (1976).
- 5 - F. POCHAT et E. LEVAS, *Tetrahedron Lett.*, 1491 (1976). a)  $\text{EtS}-\text{CH}_2-\text{CN}$  est obtenu par action sur  $\text{CH}_2(\text{SET})_2$  de  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{I}_2$  (2,1 moles/mole), reflux 1 heure dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  ; décanation, extraction au  $\text{CCl}_4$ , agitation avec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  à 10%, puis distillation  $E_{200} = 141-142^\circ$ . Le seul sous produit de la réaction est  $\text{EtSCN}$ . b)  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SET})-\text{CN}$  est obtenu à partir de  $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{CH}(\text{SET})-\text{CN}$  (F= 90-91° ; Rdt 35% par rapport au diphenylacétaldéhyde, le mercaptal de cet aldéhyde non distillable sans décomposition ayant été utilisé à l'état brut).
- 6 - R. DIJKSTRA et H.J. BACKER, *Rec. Trav. Chim.*, 73, 569 (1954).