

SULFITES A HUIT ET SEIZE CHAINONS

A.C. Guimaraes\* et J.B. Robert\*\*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale de Grenoble, Commissariat à l'Energie Atomique (ERA n° 674 CNRS), 85 X, F.38041 GRENOBLE CEDEX, France,

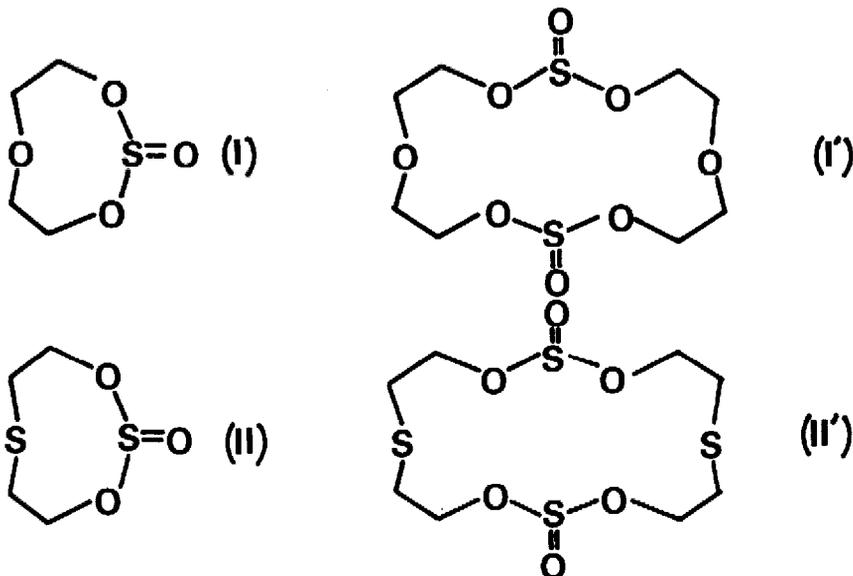
L. Cazaux, C. Picard et P. Tisnes,

Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie Organique (ERA n° 686 CNRS), Université P. Sabatier, 117, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE CEDEX, France.

*Abstract* : The cyclisation reaction of 2-mercaptoethyl sulfide ( $S(CH_2CH_2SH)_2$ ) or 2-hydroxyethyl ether ( $O(CH_2CH_2OH)_2$ ) with thionyl chloride ( $O=SCL_2$ ) leads in addition to the expected eight-membered ring sulfites to the formation of the corresponding sixteen-membered ring dimers.

Les sulfites organiques forment une classe de composés qui présentent de multiples intérêts qui concernent leur réactivité, les implications conformationnelles dues au groupement fonctionnel sulfite  $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ S=O \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$  et leurs applications pratiques potentielles (propriétés complexantes, insecticides et antitumorales)<sup>1</sup>. Il est cependant intéressant de noter que l'essentiel des études sur les sulfites organiques cycliques ont porté sur les cycles à cinq et six chaînons<sup>2,3</sup> et qu'il n'existe qu'un nombre fort limité d'études concernant des cycles de taille supérieure<sup>1,4</sup>.

Dans le cadre d'études qui portent à la fois sur la stéréochimie des sulfites<sup>5</sup> et sur l'obtention de cycles de taille moyenne dimères de cycle à cinq, six, sept et huit chaînons<sup>6</sup>, nous présentons dans cette note la préparation et l'identification de sulfites à huit chaînons du type (I) et (II) et celles des dimères correspondants (I') et (II').



\* adresse actuelle : Université Minas Gerais, Belo Horizonte, Brésil.

\*\* membre de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

L'étude de composés du type (I) et (II) peut être intéressante pour différentes raisons qui concernent la stéréochimie, la réactivité et la chimie de coordination. Peu de données existent encore concernant la stéréochimie des hétérocycles à huit chaînons <sup>7</sup> et dans le cas présent, elle peut être commandée par l'existence d'interactions non liantes 1-5 (S...O ; S...S) <sup>8,9</sup>. Les cycles à seize (I') et (II') sont comparables à des composés du type éther-couronnes <sup>10</sup> possédant deux groupements fonctionnels sulfite et pouvant donc présenter un intérêt du point de vue de la chimie de coordination.

La préparation des sulfites considérés (I) et (II) a été effectuée en transposant la méthode classique qui consiste à faire réagir le chlorure de thionyle ( $O=SCl_2$ ) sur le diol approprié <sup>11</sup>. Lorsque la réaction est effectuée à 0°C dans l'éther anhydre et en présence de triéthylamine afin de fixer l'acide chlorhydrique il se forme, outre le monomère attendu ((I),(II)) les molécules dimères (I') et (II'). Les composés obtenus, séparés par chromatographie sur colonne, sont identifiés par analyse élémentaire (C,S,H) ; résonance magnétique nucléaire (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) ; spectrométrie de masse (présence du pic moléculaire) et spectroscopie Infra-rouge (existence d'une bande  $\nu_{S=O}$  autour de  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>12</sup>. Une détermination de masse moléculaire des espèces obtenues a été faite par tonométrie et permet de lever toute ambiguïté concernant l'attribution des formes monomères et dimères considérées.

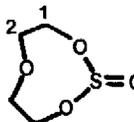
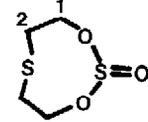
Il importe de noter que les formes dimères cycliques à seize chaînons (I') et (II') peuvent exister sous deux formes diastéréoisomères, en raison des deux orientations relatives possibles des liaisons S=O par rapport au plan moyen du cycle. Dans le cas du sulfite (I'), la séparation des isomères a pu être réalisée par chromatographie sur colonne. Dans le cas du composé (II'), bien que l'espèce dimère montre deux taches en chromatographie sur couche mince, l'isolement de deux diastéréoisomères n'a pu être réalisé. Le rendement obtenu pour chacun des composés est donné ci-après :

Monomère I	Dimères I'	Monomère II	Dimères II'
9,4 %	9,6 % 10 %	17 %	28 %

Dans ces réactions, il se forme, outre les monomères et dimères décrits, des espèces polymères dont la nature cyclique ou linéaire n'a pu être encore précisée.

Les paramètres de R.M.N. <sup>13</sup>C des composés (I), (II), (I') et (II') sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Déplacements chimiques <sup>13</sup>C (ppm) dans  $CDCl_3$  comptés positivement à champ faible du TMS :

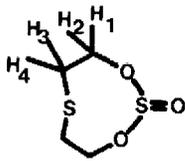
					
	I	I'	II	II'	
	Monomère	Dimère 1	Dimère 2	Monomère	Dimère
C <sub>1</sub>	62,7	61,6	61,1	63,2	62,0
C <sub>2</sub>	71,6	69,2	71,2	32,6	32,1

L'attribution des signaux dus aux carbones C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> dans les composés (II) et (II') est basée sur le fait que l'atome d'oxygène induit un déplacement à champ faible plus important que l'atome de soufre sur le signal de RMN <sup>13</sup>C. La similitude des environnements chimiques

des carbones  $C_1$  dans (I) et (II), et (I') et (II'), permet de faire l'attribution des signaux dans les composés (I) et (I') à partir de celle faite dans (II) et (II'). On observe un léger déplacement à champ fort par passage des cycles à huit chaînons aux cycles à seize chaînons. Une tendance analogue se manifeste lorsque l'on passe des dioxaphospholanes (cycles à cinq) <sup>13a</sup>, dioxaphosphorinanes (cycles à six), dioxaphosphépanes (cycles à sept) <sup>13b</sup> et des trioxaphosphocanes (cycles à huit) <sup>6</sup> aux dimères correspondants.

Les protons du cycle des composés (I) et (II) forment un spectre RMN du type ABCD qui a été analysé dans le cas du composé (II). Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres de RMN  $^1H$  du sulfite (II) en solution dans  $CDCl_3$

	Déplacements chimiques *				Constantes de couplage (Hz)					
	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	H <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
	4,04	3,41	2,21	2,12	-12,5	3,4	7,7	6,9	3,5	-15,8
	* exprimés en ppm en valeurs positives à champ faible par rapport au TMS.									

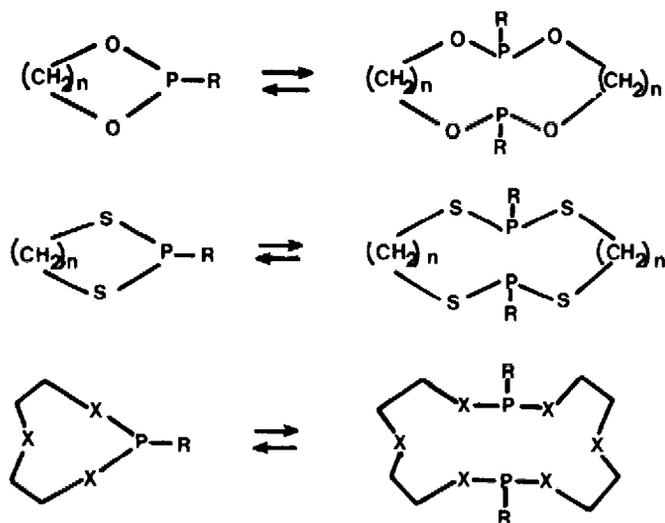
Les fréquences de vibration Infra-rouge observées sur les cycles (I) et (II) pour des solutions M/20 dans  $CCl_4$  et  $CD_3CN$  sont rapportées dans le tableau 3. L'existence de deux fréquences  $\nu(S=O)$  pour le composé (I) montre l'existence d'un équilibre conformationnel à température ordinaire. Diverses expériences sur la RMN à basse température ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ) et l'utilisation de réactifs de déplacement chimique sont actuellement en cours, afin de déterminer la nature des conformations des cycles (I) et (II).

Tableau 3 : Fréquence Infra-rouge  $\nu_{S=O}$  en  $cm^{-1}$

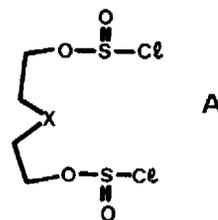
	$CD_3CN$		$CCl_4$	
(I)	1197(F)	1220(f)	1190(f)	1209(F)
(II)	1210		1205	

Les réactions décrites, d'action du chlorure de thionyle sur les diols  $HO-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$  ou  $HOCH_2CH_2-S-CH_2CH_2OH$ , conduit donc dans chaque cas à la formation de deux espèces cycliques à huit et seize chaînons respectivement. Un tel fait a déjà été rapporté dans le cas de composés organophosphorés. Ainsi, la préparation de certains dérivés du type 1,3-dioxa ou 1,3-dithia où le phosphore, situé en position 2 porte un reste alkyl conduit à la formation simultanée des composés monomères et dimères qui sont en équilibre, comme indiqué dans le schéma de la page suivante.

Dans le cas des sulfites (I) et (II), on n'observe pas d'équilibre entre les formes monomères et dimères. Une solution du sulfite (II) dans  $CDCl_3$  chauffée à  $80^\circ C$  pendant plusieurs jours, ne montre aucune modification dans son spectre RMN proton. Le même fait s'observe si l'on part du mélange des deux isomères cycliques à seize chaînons (II'). On peut



donc penser que la formation des espèces dimères (I') et (II') se fait par l'intermédiaire d'une espèce à chaîne ouverte A résultant de l'action d'une molécule de chlorure de thionyle sur chaque groupement alcool fonctionnel du diol.



#### Références

1. H.F. Van Woerden, *Chem. Rev.*, **63**, 557 (1963).
2. J.G. Tillett, *The Stereochemistry of Cyclic Sulphites*, *Quarterly Reports on Sulfur Chemistry*, vol. 2, p. 227 (1967).
3. C.W. Buchanam, C.M.E. Cousineau et T.C. Mandell, *Canad. J. Chem.*, **56**, 2019 (1978) ; C.H. Green et D.G. Hellier, *J. Chem. Soc. Perkin Transactions II*, 190 (1975) ; L. Cazaux, G. Chassaing et P. Maroni, *Org. Magn. Reson.*, **8**, 461 (1976) et les références citées dans ces articles.
4. R. Riemschneider et W. Wuscherpfennig, *Z. Naturforsch.*, **17b**, 516 (1962) ; *ibid.* **17b**, 585 (1962) ; H. Faucher, A.C. Guimaraes et J.B. Robert, *Tetrahedron Lett.*, 2517 (1975).
5. L. Cazaux et P. Maroni, *Tetrahedron Lett.*, 3667 (1969) ; L. Cazaux, G. Chassaing et P. Maroni, *ibid.*, 2517 (1975).
6. J.P. Dutasta et J.B. Robert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 1925 (1978).
7. F.A.L. Anet, *Topics in Stereochemistry*, vol. **45**, p.169, Springer Verlag, Berlin (1974).
8. M. Dräger et R. Engler, *Chem. Ber.*, **108**, 17 (1975) ; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **405**, 183 (1974).
9. A.E. Kalinin, V.G. Andrianov et Y.T. Stroutchkov, *Journ. Struct. Khim.*, **16**, 1041 (1975).
10. C.J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967) ; *ibid.* **89**, 7017 (1967) ; *ibid.* **92**, 391 (1970).
11. A.H. Blatt, *Organic Syntheses*, Collective volume 2, p. 112, John Wiley and Sons, New York (1943).
12. C.H. Green et D.G. Hellier, *J. Chem. Soc. Perkin Transactions II*, 243 (1973).
13. a) J.P. Dutasta, A. Grand, A.C. Guimaraes et J.B. Robert, *Tetrahedron*, **35**, 197 (1979) ;  
b) J.P. Dutasta, A.C. Guimaraes et J.B. Robert, *Tetrahedron Lett.*, 801 (1974).
14. J.P. Dutasta, J. Martin et J.B. Robert, *J. Org. Chem.* **42**, 1663 (1977).

(Received in France 30 October 1979)