Tetrahedron Letters Vol. 21, pp 2247 - 2248 0040-4039/80/0601-2247$02.00/0
© Pergamon Press Ltd. 1980. Printed in Great Britain

REACTION D'ADDITION DES DITHIOACIDES ALIPHATIQUES AUX ALCYNES

Guy LEVESQUE* et Ahmed MAHJOUR

Laboratoire de physicochimie et photochimie organiques, Université du Maine
72017 LE MANS (France)

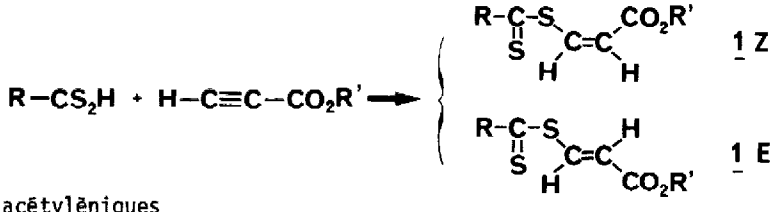
Summary : *Alkynes and aliphatic dithioacids react together to give vinyl dithioesters and/or heterocycles according to Michael, concerted or free radical chain additions.*

Nous avons montré précédemment[1] que les réactions d'addition des dithioacides aliphatiques aux alcènes se ramènent (en l'absence de l'acide de Lewis) à la formation d'un dithioester par une addition régio- et stéréo-spécifique et/ou à une réaction radicalaire dont la nature des produits varie avec la structure de l'alcène initial. Cette dernière réaction est favorisée à chaud et aussi par la présence de peroxydes (diènes conjugués) ou de générateurs de radicaux libres , elle s'accompagne souvent de la cyclisation des radicaux γ-thiocarbonylés formés initialement[2].

L'addition des dithioacides aux alcynes a été étudiée[3] dans le cas des acides β-cétoniques et analogues ; nous avons envisagé cette réaction entre les dithioacides aliphatiques simples et des alcynes variés afin de vérifier si des réactions analogues aux précédentes se produisent avec ces hydrocarbures. Les réactions étudiées sont en général plus lentes qu'avec les alcènes et les dithioacides ont tendance à donner alors des sous-produits nombreux[4]. Lorsque la triple liaison est conjuguée avec un carbonyle, il y a réaction de monoaddition pratiquement quantitative à rapprocher des réactions du type Michael observées avec les composés carbonylés α-insaturés[5]. Les alcynes simples donnent des rendements plus faibles et souvent médiocres de produits de monoréaction dont certains semblent peu stables et sont accompagnés de goudrons.

Propiolate de méthyle et acide propiolique

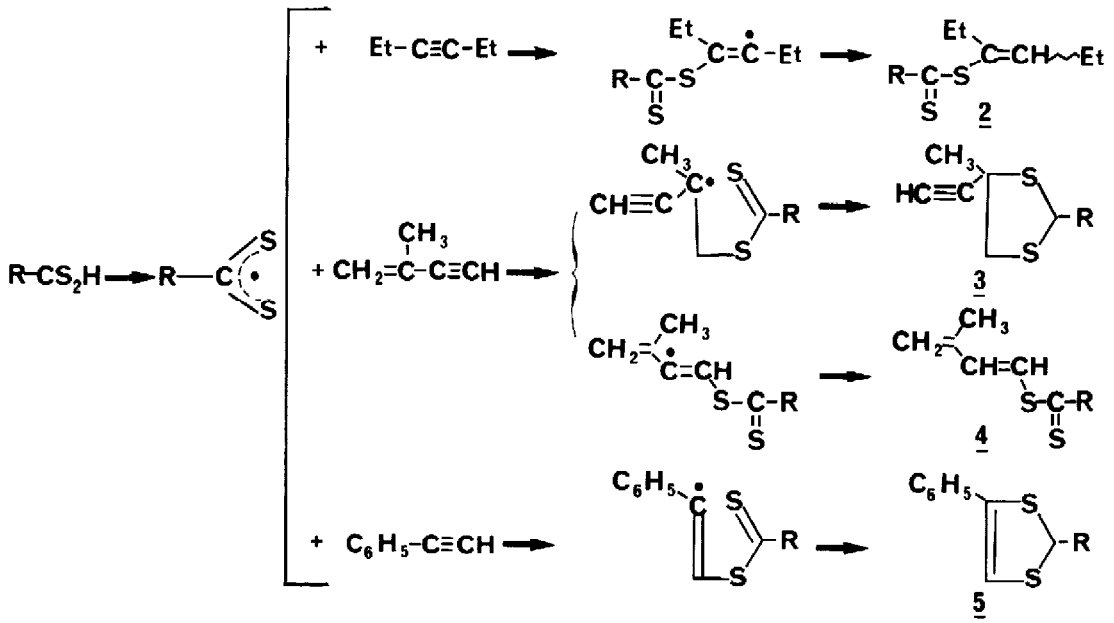
Il se forme dans chaque cas, le produit de monoaddition 1 (R' = H ou CH_3). L'acide propiolique réagit dès 20°C (dans CCl_4) et donne le dithioester Z/E dans les proportions 60/40 , l'ester méthylique ne réagit qu'à reflux de CCl_4 et conduit au mélange d'isomères Z/E dans le rapport 5/95. Ce mélange évolue vers les proportions 25/75 lorsqu'il est mis en présence d'un acide de Lewis. Il est probable qu'il y a compétition entre l'addition stéréospécifique et l'addition selon Michael dans des proportions très variables selon les conditions opératoires requises pour faire réagir chaque alcyne.



Hydrocarbures acétyléniques

Les différents cas étudiés soulignent l'influence de la structure de l'alcyne initial sur la nature des produits de réaction avec les dithioacides. La formation des produits identifiés s'explique dans tous les cas par une réaction de nature radicalaire, néanmoins le cas de l'hexyne-3 qui donne un seul isomère du dithioester 2 dont la géométrie reste indéterminée pourrait relever aussi bien du mécanisme concerté. Le méthyl-3 butène-3 yne-1 conduit au mélange de 40 % du dithioester 4 et 60 % du dithiolanne 3, montrant un cas de compétition d'addition sur un système ène-yne conjugué avec formation de deux radicaux libres dont l'un se cyclise et l'autre non. Enfin le phényl-acétylène donne parmi des goudrons abondants et des traces de dithioester insaturé un rendement médiocre en dithiolène-1,3 5 peu stable au stockage.

Les produits identifiés ont été caractérisés par leur analyse (C,H,S) et leurs spectres IR et RMN ($CHCl_3$, δ,TMS) , ces derniers sont analysés ci-dessous avec indication des conditions opératoires retenues (les mêmes produits ont été obtenus en général avec les dithioacides acétique et isobutyrique , les dérivés de l'acide dithioacétique (R = CH_3) sont donnés ici sauf pour 5 qui n'a pu être isolé qu'avec l'acide dithioisobutyrique (R=$(CH_3)_2CH$).



1 (R' = H) (acide propiolique + CH_3CS_2H ; CCl_4; 20°C · 40 h.) Rendement . 100 %
Isomère Z (F° = 121°C) : 2,90 s (3 H) ; 6,21 d et 8,35 d (2H, J = 10 Hz) ; 11,6 s (1H)
isomère E (en mélange) · 2,93 s (3H) ; 6,28 d et 8,53 d (2H, J = 16 Hz) ; 11,6 s (1H)
1 (R' = CH_3) (propiolate de méthyle + CH_3CS_2H , CCl_4. reflux : 3 h.) Rendement : 100 %
Isomère Z (en mélange) : 2,86 s (3H) ; 3,76 s (3H) , 6,16 d et 8,26 d (2H, J = 10 Hz)
isomère E (F° = 60-62°C) 2,86 s (3H) ; 3,76 s (3H) ; 6,26 d et 8,30 d (2H, J = 16 Hz)
2 (hexyne-3 + CH_3CS_2H ; C_6H_6 ; reflux , 24 h.) Rendement · 35 %
0,98 t (3H) ; 1,05 t (3H) ; 2,27 q (2H) , 2,35 q (2H) ; 2,73 s (3H) ; 5,81 t (1H, J = 7 Hz)
3 et 4 (méthyl-3 butène-3 yne + CH_3CS_2H , CCl_4 ; 20°C , 9 jours) Rendement : 80 % , séparés par CPV (silicones SE 30 ; 170°C). 3 (60 %) ; 4 (40 %).
3 (Z,E) : 1,61 d et 1,67 d (3H) , 1,72 s et 1,77 s (3H) ; 2,45 s et 2,49 s (1H) ;
3,26 m (double système AB , J_{gem} = 12 Hz) ; 4,65 q et 4,83 q (1H).
4 (E ?) 2,03 s (3H) ; 2,77 s (3H) , 5,05, 5,40, 5,65 et 5,98 (4H), singulets élargis par des couplages fins non résolus.
5 (phénylacétylène + $(CH_3)_2CH-CS_2H$, C_6H_6 ; AIBN ; reflux ; 8 h.). Isolé par chromatographie en phase liquide (gel de silice, hexane) 0,98 d (6H) , 1,90 m (1H) ; 4,82 d (1H, J = 6 Hz) ; 6,23 s (1H) , 7,3 m (5H). Rendement 25%.

Références

1) G.LEVESQUE, J.C.GRESSIER, Bull. Soc. Chim. F., 1147 (1976) ; J.C.GRESSIER, G.LEVESQUE, ibid., 1151 (1976) , G.LEVESQUE, G.TABAK, F.OUTURQUIN, J.C.GRESSIER, ibid., 1156 (1976) ; J.C.GRESSIER, G.LEVESQUE, A.MAHJOUB,A.THUILLIER, ibid., II-355 (1979)
2) G.LEVESQUE, A.MAHJOUB, A.THUILLIER, C. R. Acad. Sc., sér. C, 284, 689 (1977)
3) T.TAKESHIMA, M.MURAOKA, N.FUKADA, A.TAKAYAMA, T.YAMAMOTO, J. Org. Chem., 42, 3383 (1977)
4) C.BONNANS-PLAISANCE, A.MAHJOUB, G.LEVESQUE, Tetrahedron Letters, sous presse (1980)
5) S.OAE, T.YAGIHARA, T.OKABE, Tetrahedron, 28, 3203 (1972)

(Received in France 18 March 1980)