

ACTION DE H_3PO_2 SUR DES THIO ET SELENOCYANATES DU TYPE *O*-CYANO BENZYLIQUE

NOUVELLE SYNTHÈSE DE THIO ET SELENO LACTONES

L. CHRISTIAENS et M. RENSON

Université de Liège, Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Chimie.
1 bis, quai Roosevelt, 4000 LIEGE, (Belgique)

Résumé—L'action de H_3PO_2 sur des thio (sélénoc)cyanates du type *o*-cyano benzylique conduit en une étape à des thio (sélénol)lactones penta atomiques.

INTRODUCTION

NOUS AVONS récemment¹ étudié la formation de lactones penta atomiques sur les positions 2,3 des benzo[b]furanne, thiophène et séléno-phène.

Dans le présent travail, nous étudions la formation des thio et sélénolactones correspondantes encore inconnues.

DISCUSSION

Les substances de départ sont les nitriles bromométhylés I et I' sur les positions 2,3 et 3,2 du benzo[b]thiophène et du benzo[b]séléno-phène.¹

Nous avons tout d'abord cherché à préparer les thiolactones par déshydratation des acides mercaptométhylés correspondants II et II'.

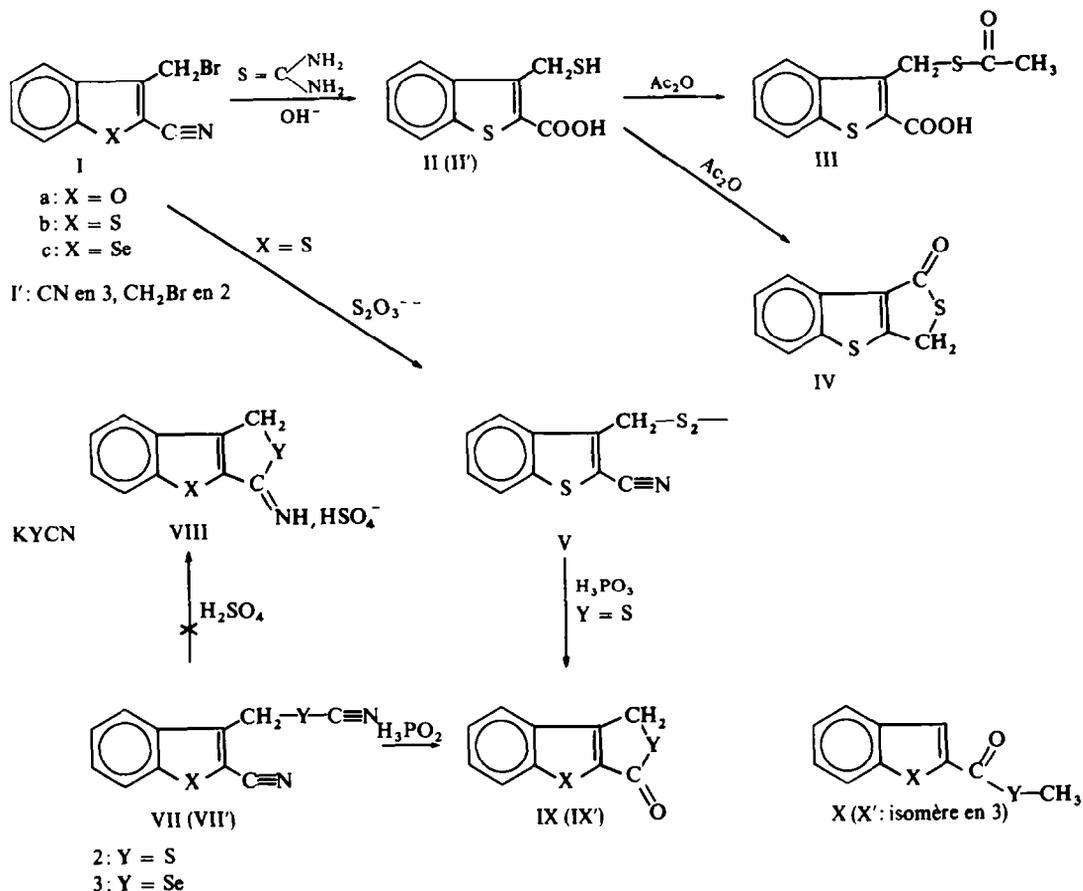
Ces deux acides réagissent avec l'anhydride acétique de manière parallèle aux acides hydroxyméthylés correspondants:¹ nous isolons d'une part une thiolactone IV' si le CH_2SH est en 2, d'autre part un thiolacétate III si le CH_2SH est en 3.

La préparation des thio et séléno lactones par une méthode semblable à celle des thio et sélénolactones phtalides² échoue au stade de l'obtention des imino thiolestes et sélénolestes VIII, (goudrons), que ce soit à partir des thio et séléno cyanates VII ou VII', ou par hydrolyse ménagée des sels de thiuronium-nitriles.

Par contre, l'action directe de H_3PO_2 ³ sur ces thio et séléno cyanates, aisément accessibles, conduit en une seule étape et avec de bons rendements aux thio et séléno lactones correspondantes IX et IX'. La réaction passe vraisemblablement par l'intermédiaire nitrile-thiol(séléno)l \rightleftharpoons iminothiol(séléno)l ester, et non par une hydrolyse préalable du nitrile en acide, puisque l'acide II par exemple ne se cyclise précisément pas quelles que soient les conditions.

Cette réaction est générale (Tableau 3) sauf pour les dérivés du benzofuranne, pour lesquels aucune lactone n'avait non plus pu être préparée.¹ Cette méthode est notamment applicable à la préparation des thio et séléno phtalides avec d'excellents rendements. Elle constitue une méthode nouvelle et très aisée de synthèse des thio et séléno lactones.

H_3PO_2 réduit également le disulfure V, obtenu à partir de thiosulfate,³ en la même lactone IX,b,2, mais ces disulfures, et encore moins les diséléniures, sont



beaucoup moins aisément accessibles que les thio et sélénocyanates (échec de leur préparation, même à partir de Na_2Se_2 ou de $(\text{CH}_3\text{OMgSe})_2$).⁴

Comme pour les lactones oxygénées,¹ nous avons essayé de comparer la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ des thio et sélénolactones obtenues avec celle des thiol et sélénolesters correspondants, préparés par réaction entre le chlorure d'acide et le méthylmercaptan,⁸ ou l'iodure de méthylsélénomagnésium.

Les thiol et sélénol esters en position 3 dans le benzo[b]sélénophène n'ont pas été préparés en raison des grandes difficultés d'obtention du carboxy-3 benzo[b]-sélénophène.

Valeurs des fréquences $\nu_{\text{C=O}}$ en IR

Les différentes fréquences $\nu_{\text{C=O}}$ sont réunies dans le Tableau 1. Malheureusement, plusieurs fréquences sont dédoublées et ne permettent pas toutes les comparaisons souhaitées. L'intensité des bandes dédoublées évolue par effet de solvant^{6,7} et le dédoublément tend à disparaître en solvant très polaire.

Cependant, de manière générale, les fréquences $\nu_{\text{C=O}}$ des sélénolactones sont logiquement plus élevées que celles des thiolactones isologues. De plus, comparative-ment aux lactones,¹ l'augmentation de fréquence $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ par rapport à l'ester(S,Se) non

cyclique correspondant est nettement moindre. Ainsi, il est de 48.cm⁻¹ entre la phtalide et le benzoate de méthyle, mais seulement de 25 cm⁻¹ entre la thio-1 phtalide et le thiol benzoate de méthyle.

Dans les lactones dont le C=O est en 2 du benzo[b]sélénophène (IXc), les Δν_{C=O} sont respectivement de 52 cm⁻¹ (Y = O), 42 cm⁻¹ (Y = S) et 33 cm⁻¹ (Y = Se).

Ces différences devraient être l'indice entre autre d'une diminution de la tension dans le sens sélénolactone < thiolactone < lactone. De plus, en confirmation des observations déjà enregistrées précédemment,¹ la tension semble moindre dans les lactones sur le benzène que sur le benzo[b]sélénophène.

Les spectres de RMN des différentes lactones (S,Se) IX et IX' sont conformes à la structure proposée: un massif aromatique d'intégration 4, un singulet d'intégration 2. Contrairement aux isomères IX, les isomères IX' présentent tous un déblindage du proton H₄. La position relative du singulet du CH₂ fera l'objet ultérieurement d'une étude détaillée.

TABLEAU I
ν_{C=O}, 1 cm⁻¹

Thiolactones et thiolestes		Sélénolactones et sélénolestes	
Thio-2 phtalide	1688	Séléno-2 phtalide	1679; 1704
thiolbenzoate de méthyle	1663	sélénolbenzoate de méthyle	1673
IX,b,2	1684	IX,b,3	1695
	1703		
X,b,2	1653	X,b,3	1663
	1628		1644
IX,c,2	1686	IX,c,3	1689
X,c,2	1644	X,c,3	1656
IX',b,2	1692		
X',b,2	1667	X',b,3	1685
	1647		1663
IX',c,2	1690	IX',c,3	1660
	1675		

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Acide mercaptométhyl-3 benzo[b]thiophène carboxylique-2 (IIb). A une solution de 6.3 g (0.025 mole) de cyano-2-bromométhyl-3 benzo[b]thiophène Ib dans 100 ml EtOH on ajoute 2.3 g de thiourée. Après un reflux de quatre heures, le sel obtenu par refroidissement fond à 225-230° et pèse 7 g. On le traite à reflux pendant une heure par 50 ml de soude à 20%. Après décoloration par le noir animal, on obtient après acidification un solide jaunâtre qui, après trois recristallisations dans un mélange toluène-MeOH, fournit 3.2 g (59%) d'une poudre incolore qui fond à 219-221°. (C, 53.7; H, 3.8. Calculé pour C₁₀H₈O₂S₂: C, 53.57; H, 5.57%). L'acide isomère II' a été obtenu de la même façon. Il a été traité directement par Ac₂O.

Action de l'anhydride acétique sur les acides II et II'. L'acide II chauffé à reflux pendant deux heures avec Ac₂O donne 82% du thiolactate III; F (benzène): 202° (C, 54.4; H, 3.7. Calculé pour C₁₂H₁₀O₃S₂: C, 54.13; H, 3.76%). L'acide II' conduit dans les mêmes conditions à la thiolactone IV' identique à IX',b,2.

Disulfure de di(cyano-2 benzo[b]thiényl)-3 méthyle. (V) On chauffe à reillx pendant quatre heures et en agitant, un mélange de 12.6 g (0.05 mole) de Ib, 25 g de thiosulfate sodique nonahydrate, 250 ml EtOH et 50 ml d'eau. Après ébullition, on ajoute de l'iode jusqu'à coloration persistante. On verse sur 500 ml d'eau et laisse reposer à 0°. Le solide, séparé par filtration, est recristallisé dans Ac₂O. On obtient 6.5 g d'aiguilles incolores (F: 160°). (C, 58.8; H, 3.1. Calculé pour C₂₀H₁₂N₂S₄: C, 58.82; H, 2.94%).

En chauffant V dans l'alcool absolu en présence de H_3PO_2 et d'une trace de diséléniure de diphenyle, on isole la lactone IX,b,2.

Préparation des thio et sélénoyanates (VII). On chauffe à reflux un mélange de 0.1 mole de dérivé bromométhylé (I), 0.11 mole de thio ou sélénoyanate potassique et 150 ml EtOH absolu. On verse ensuite sur 350 ml d'eau. Le solide obtenu est filtré et recristallisé (Tableau 2). Les thio et sélénoyanates présentent tous deux bandes $C \equiv N$ distinctes en IR vers 2.100 cm^{-1} .

TABLEAU 2
THIO ET SÉLÉNOYANATES VII ET VII'

Dérivé	Rdt %	F	Formule brute	Analyse			
				C %		H %	
				Calc.	Trouvé	Calc.	Trouvé
VII,a,2	76	120°	$C_{11}H_6N_2OS$	61.68	61.4	2.8	2.9
VII,a,3	67	161°	$C_{11}H_6N_2OSe$	50.57	50.6	2.3	2.4
VII,b,2	89	134°	$C_{11}H_6N_2S_2$	57.38	57.4	2.6	2.9
VII,b,3	85	156°	$C_{11}H_6N_2SSe$	47.65	47.9	2.16	2.4
VII,c,2	88	133°	$C_{11}H_6N_2SSe$	47.65	47.7	2.16	2.3
VII,c,3	77	156°	$C_{11}H_6N_2Se_2$	40.55	40.7	1.85	2.0
VII',a,2	62	115°	$C_{11}H_6N_2OS$	61.68	61.6	2.8	2.5
VII',a,3	43	145°	$C_{11}H_6N_2OSe$	50.57	50.7	2.3	2.4
VII',b,2	49	141°	$C_{11}H_6N_2S_2$	57.38	57.4	2.6	2.8
VII',b,3	25	153°	$C_{11}H_6N_2SSe$	47.65	47.8	2.16	2.3
VII',c,2	53	140°	$C_{11}H_6N_2SSe$	47.65	47.5	2.16	2.2
VII',c,3	33	147°	$C_{11}H_6N_2Se_2$	40.55	40.5	1.85	2.0

Préparation des thio et séléno lactones IX et IX'. On chauffe à reflux pendant deux heures un mélange de 0.05 mole de thio ou sélénoyanate VII ou VII', 15 ml d'acide hypophosphoreux et 50 ml EtOH (pour les thiocyanates, on ajoute 0.5 g de diséléniure de diphenyle). On dilue ensuite par l'eau. La lactone, séparée par filtration, est recristallisée dans l'heptane (Tableau 3).

TABLEAU 3
THIO ET SÉLÉNO LACTONES

Dérivé	Rdt %	F	Formule brute	Analyse			
				C %		H %	
				Calc.	trouvé	Calc.	trouvé
IX,b,2	62	159°	$C_{10}H_6OS_2$	58.25	58.5	2.91	3.0
IX,b,3	73	142°	$C_{10}H_6OSSe$	47.43	47.4	2.37	2.2
IX,c,2	58	156°	$C_{10}H_6OSSe$	47.43	47.7	2.37	2.4
IX,c,3	70	150°	$C_{10}H_6OSe_2$	40.00	40.2	2.00	1.9
IX',b,2	22	166°	$C_{10}H_6OS_2$	58.25	58.1	2.91	3.0
IX',c,2	23	186°	$C_{10}H_6OSSe$	47.43	47.3	2.37	2.5
IX',c,3	15	185°	$C_{10}H_6OSe_2$	40.00	40.2	2.00	2.3

Synthèse des thioesters et sélénolesters méthyliques. (X et X'). Les thioesters sont préparés par la méthode classique à partir de chlorure d'acide, méthylthiol et pyridine⁹ (Tableau 4).

Pour les sélénolesters, on prépare l'iodure de méthylmagnésium à partir de 22 g (0.15 mole) MeI, 3.6 g (0.15 at-g) de Mg et 150 ml d'éther sec. On ajoute ensuite par portions 11 g (0.15 at-g) de sélénium. Lorsque la réaction est terminée, on introduit goutte à goutte une solution de 0.1 mole de chlorure d'acide dans 100 ml de benzène sec. On hydrolyse ensuite prudemment à froid par un acide dilué, on lave par une solution de soude à 1 %, sèche, filtre et évapore solvant. Le résidu est recristallisé ou distillé.

TABLEAU 4
THIOESTERS ET SÉLÉNOESTERS MÉTHYLIQUES (X)

Dérivé	Rdt %	F	Formule brute	Analyse			
				C %		H %	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
X, b, 2	57	64°	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_2$	57.66	57.9	3.87	3.9
X', b, 2	46		$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_2$	57.66	58.0	3.87	3.9
X', c, 2	53	82°	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OSSe}$	47.05	47.6	3.13	3.0
X', b, 3	52	29°	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OSSe}$	47.05	47.2	3.13	3.2
X, b, 3	49	68°	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OSSe}$	47.05	47.1	3.13	3.0
X, c, 3	38	102°	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OSe}_2$	39.73	39.9	2.64	2.5

Remerciements—Nous remercions vivement le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'aide financière accordée à notre laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges* sous presse
- ² M. Renson et R. Collienne, *Ibid.* 73, 491 (1964)
- ³ T. S. Price et D. F. Twiss, *J. Chem. Soc.* 1489 (1909)
- ⁴ W. H. H. Gunther, *J. Org. Chem.* 32, 3929 (1967)
- ⁵ W. H. H. Gunther, *Ibid.* 31, 1202 (1966)
- ⁶ R. W. Jones, C. Angell, I. Ito et J. Smith, *Canad. J. Chem.* 37, 2007 (1959)
- ⁷ R. G. Cook, *Chem. & Ind.* 142 (1955)
- ⁸ C. Draguet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges* 71, 760 (1967)