

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

EFFETS DE LA STABILISATION CAPTODATIVE XXIII CLIVAGE REDUCTIF ET OXYDATION DES DIMERES D'ADDITION RADICALAIRE AUX ACRYLONITRILES α -THIOETHERS

S. Mignani^a; W. Türk^a; Z. Janousek^a; R. Merenyi^a; H. G. Viehe^a

^a Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique, Louvain-la-Neuve, Belgique

To cite this Article Mignani, S. , Türk, W. , Janousek, Z. , Merenyi, R. and Viehe, H. G.(1985) 'EFFETS DE LA STABILISATION CAPTODATIVE XXIII CLIVAGE REDUCTIF ET OXYDATION DES DIMERES D'ADDITION RADICALAIRE AUX ACRYLONITRILES α -THIOETHERS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 21: 3, 285 — 290

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508077670

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508077670>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

EFFETS DE LA STABILISATION CAPTODATIVE XXIII¹ CLIVAGE REDUCTIF ET OXYDATION DES DIMERES D'ADDITION RADICALAIRE AUX ACRYLONITRILES α -THIOETHERS

S. MIGNANI, W. TÜRK, Z. JANOUSEK, R. MERENYI
et H. G. VIEHE*

*Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique, Place L. Pasteur,
B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

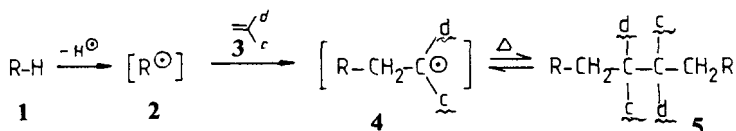
(Received August 2, 1984)

Bridged dehydrodimers **6** eliminate thioalkylgroups with chlorine to give dicyanoethylenes **7**. Reductive homolysis with thiophenol affords β -substituted α -tert-butyl thiopropionitriles $RCH_2CH(CN)S-C_4H_9-t$ **9**.

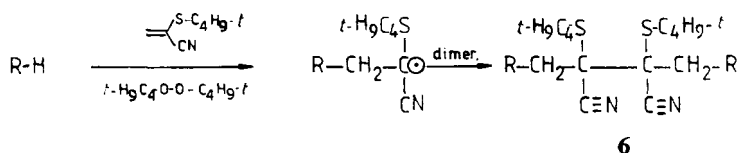
INTRODUCTION

Depuis quelque temps nous étudions la stabilisation de radicaux captodatifs (**cd**): c'est-à-dire ceux substitués par un groupement électroaccepteur et un groupement électrodonneur.² Dans ce cadre, nous avons examiné l'addition de radicaux dérivés d'alcanes^{3a,b} d'éthers,^{3a,b} de thioéthers,^{3b} d'amides,^{3a,b} d'aldéhydes,^{3a,b} de formiates,^{3b} d'amines,^{3a,b} d'alcools,^{3b} d'acétals et de thioacétals^{3b} à ces oléfines radicophiles.

Ces divers substrates R-H sont oxydés en présence des oléfines **cd3** et sont additionnés sous forme de radicaux sur **3** en formant ainsi les adduits radicalaires stabilisés **4**. Ces radicaux **4** ne disparaissent pratiquement que par des réactions de recombinaison et forment avec de bons rendements les adduits dimère **5**. Un pont à quatre atomes carbonés est ainsi formé entre les deux substrates. Il s'agit du principe de la déhydrodimérisation pontée.^{2,3c}



L'addition radicalaire de ces divers substrats à l'oléfine radicophile α -tert-butylthioacrylonitrile **3a**, ($c = CN$, $d = S-C_4H_9-t$) conduit à la formation d'adduits dimères de structure générale **6**.³



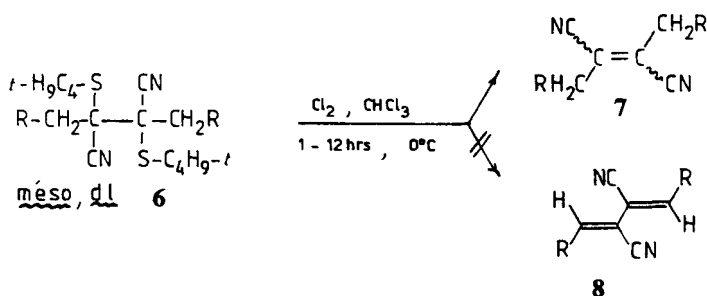
*Author to whom all correspondence should be addressed.

Nous étudions ici leur transformation en dicyano-1,2 éthylènes **7** et en tert-butylthio-2 propionitriles **9** diversement substitués.

RESULTATS ET DISCUSSION

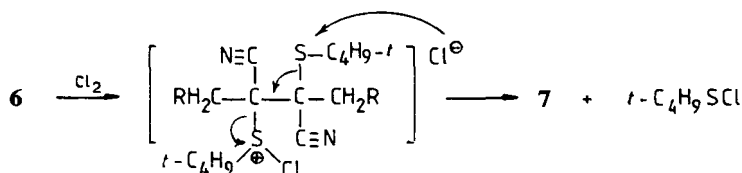
Elimination vicinale des groupes S—C₄H₉-t

Les dicyano-1,2 éthylènes **7** diversement substitués sont obtenus en faisant réagir le chlore gazeux, à basse température (0°C) dans le chloroforme, sur les adduits dimères **6**



7	R	%
a		38
b		68
c		54
d		67

Lors de l'action du chlore sur **6** (mélange *més*, *dl*), on observe une élimination des deux groupes thioalkyls menant aux dicyanoéthylènes **7**. Cette élimination pourrait être visualisée comme indiqué ci-après.



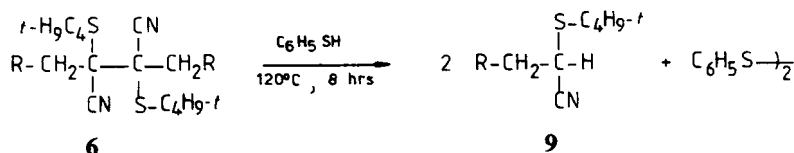
La stéréochimie de la double liaison n'a pu être déterminée, elle est probablement de configuration E. Pour l'élimination le chlore peut être remplacé par le chlorure de sulfuryle mais les rendements sont plus faibles; ainsi, le composé **7c** est obtenu sous ces conditions à 35%. Les dicyano 1,2 éthylènes de structure générale **7** avec R=(CH₃)₂(CN)C—ont également été obtenus dans notre laboratoire par action





directe de l'azoisobutyronitrile (A.I.B.N.) sur l' α -phénylsélénio acrylonitrile avec un bon rendement.^{5a} Sous ces conditions, il y a élimination de disélénure pour former une double liaison centrale. Cette élimination très facile est provoquée par la présence des radicaux isobutyronitriles.^{5b} Une réaction de désulfénylation avec formation d'une double liaison a également été observée par action du trichlorure d'aluminium et du chlorure d'acétyle sur des dithioéthers de structure $\text{Ar}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})(\text{SC}_2\text{H}_5)\text{Ar}$ mais elle n'a été utilisée qu'en série aromatique.⁶

La voie de synthèse que nous proposons pour **7** aboutit à la formation de dicyano éthylènes symétriques portant des substituants aliphatiques qui sont d'accès beaucoup moins aisé que les dicyanostilbènes.^{7,8} Ainsi à partir d'un radical R^\bullet issu d'un substrat $\text{R}-\text{H}$ nous obtenons en deux étapes les dicyano éthylènes de structure $\text{R}-\text{CH}_2-(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_2\text{R}$.

*Clivage reductive des déhydrodimères pontés **6** par le thiophénol*

La thermolyse des déhydrodimères pontés **6** en présence de thiophénol conduit à la formation de tert-butylthio-2 propionitriles **9** diversement substitués en position 3. La réaction s'effectue à 120°C pendant 8 heures.



9	R	%
a		56
b		57
e		39 ¹³
f		60

Cette réaction fait intervenir un mécanisme radicalaire par transfert d'hydrogène car lors de la dissociation thermique de ces déhydrodimères pontés on constate la formation de radicaux stabilisés **4** mis en évidence par R.P.E.⁹

Le rôle de donneur d'hydrogène du thiophénol a été également mentionné dans la littérature comme par exemple lors de la réduction d'hydrocarbures encombrés¹⁰ ou de dinitriles.⁶ Selon les données de la littérature, la synthèse de nitriles thioéthers peut être réalisée soit à partir d'un thioacétal issu d'un aldéhyde par action de l'iode et cyanure mercurique, soit par alkylation d'alkylthioacétonitrile.¹² La voie de synthèse que nous proposons permet l'accès aisé à des alkylthio-2 propionitriles

diversement substitués en position 3. Tous les substrats RH pouvant fournir des radicaux R^\bullet devraient conduire à des composés de structure générale **9**. La déprotection de ces composés d'une part, mènerait à la formation d'aldéhydes du type $R-CH_2-CHO$ et d'autre part, constituerait des équivalents synthétiques des anions du type $[R-CH_2-C=O]^\ominus$.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des différents produits a été confirmée par

—les spectres de 1H -RMN enregistrés sur les appareils 60 ou 200 MHz Varian EM-360 et XL-200, le TMS servant de référence interne, solvant $CHCl_3$.

—les spectres de ^{13}C -RMN enregistrés sur un appareil Varian CFT-20 (multiplicité due à un couplage à une liaison: S = singulet, D = doublet, T = triplet, Q = quadruplet; multiplicité due à un couplage à plusieurs liaisons: s, d, t, q...).

—les spectres de masse pris sur un appareil MAT-44S en impact électronique (EI).

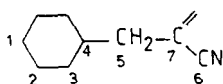
—les spectres infra-rouges effectués sur un spectromètre Perkin-Elmer 297. Ils sont calibrés par référence avec le spectre du polystyrène (w = bande de faible intensité. s = bande de forte intensité, m = bande de moyenne intensité).

—les points de fusion pris sur un appareil Leitz Wetzlar HM-LUX

—les analyses centésimales sont conformes aux normes exigées. La synthèse des déhydromères **6a**, **6c**, **6d** et **6f** est indiquée dans la référence^{3a} celle du déhydromère **6c** dans la référence^{3b} et **6b** dans la référence.^{3c}

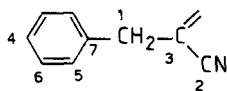
Procédure générale pour la synthèse des dicyano 1,2 éthylènes 7. 1 g de déhydromère **6** est d'abord solubilisé dans le chloroforme (10–20 ml) et refroidi à 0°C. Ensuite, on fait passer un courant de chlore pendant 20 minutes. Après l'élimination du solvant et du chlore en excès le brut réactionnel est chromatographié: **7** et le diphenyldisulfure sont isolés. Pour le composé **7c**, le chlore peut être remplacé par $SOCl_2$ (5 ml).

Composé **7a**: Après une chromatographie du brut réactionnel sur colonne silicagel (ether de pétrole/ether = 4/1) le composé est recristallisé dans un mélange chloroforme-méthanol (38%). P.f. 129°C; 1H -RMN: δ (ppm) 0.86–2.18 (m, 11 H, cycle); 2.37 (d, 2 H, $-CH_2-C=$, $^3J = 7$ Hz); IR($CHCl_3$) ν (cm^{-1}) = 1620 ($C=C$, w); 2220 ($C\equiv N$, w); 2860, 2240, 1440; Masse: $M^+ = 270$; 219, 188, 145; ^{13}C -RMN:



Attr.	δ	Mult.
1, 2	26.1	T
3	34.0	T
4	37.2	D
5	42.0	T
6	116.3	S
7	129.2	S

Composé **7b**: Après une chromatographie du brut réactionnel sur colonne de silicagel (ether de pétrole/ether = 1/1), le composé est recristallisé dans le chloroforme (67.8%). P.f. 144–146°C; 1H -RMN: δ (ppm) = 3.78 (s, 2H, CH_2); 7.23 (m, 5 H, phényl); I.R.($CHCl_3$) ν (cm^{-1}): 1600, 1585 ($C=C$, m); 2230 ($C\equiv N$, w); 3080, 3040, 2950, 1500, 1430, 760, 700, 650; Masse: $M^+ = 258$; 167, 91; ^{13}C -RMN:



Attr.	δ	Mult.
1	39.9	T, m $^1J_1 = 132.7$ Hz
2	115.4	S, t $^3J_2 = 6.3$ Hz
3	128.0	S, quint. $^2J_3 = ^3J_3 = 6.5$ Hz
4	128.1	D, m
5	128.8	D, m
6	129.2	D, d
7	134.3	S, m

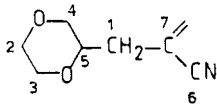
Analyse élémentaire: $C_{18}H_{14}N_2$; calculée: C: 83.72; H: 5.42; N: 10.85; trouvée C: 83.60; H: 5.40; N: 11.12.

Composé **7c**: Après une chromatographie du brut réactionnel sur colonne de silicagel (ether de pétrole) le composé est recristallisé dans le chloroforme (54%). Même mode opératoire avec $SOCl_2$ (35%). P.f.:

115–116°C, $^1\text{H-RMN}$: δ (ppm) = 2.31–2.83 (n, 4 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 7.20 (m, 2 H, ortho); 7.30–7.35 (m, 3 H, les hydrogènes méta et para); IR(KBr): 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$, w); 3030, 2940, 70, 700; Masse: $\text{M}^+ = 286$; 181, 91, 77, 63. Analyse élémentaire: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$; calculée: C: 83.91, H: 6.29; N: 9.79; trouvée: C: 83.78, H: 6.37, N: 9.75.

Composé **7d**: Après purification du brut réactionnel sur colonne de silicagel (CHCl_3), le composé est obtenu par une recristallisation dans le méthanol (67%). P.f.: 152°C, $^1\text{H-RMN}$: δ (ppm) = 1.83–4.33 signaux ne pouvant être parfaitement attribués. IR(KBr): ν (cm^{-1}) = 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$, w); 2970, 2880, 1120. Masse: $\text{M}^+ = 278$; 191, 164, 87. $^{13}\text{C-RMN}$:

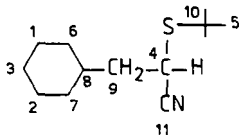
Attr.	δ	Mult.
1	36.0	T, $s^1J_1 = 131.2$ Hz
2	66.30	T, m
3	66.70	T, m
4	70.10	T, m
5	72.60	D, m
6	115.1	S, dd $^3J_6 = 4.7$ et 5.8 Hz
7	127.3	S, m



Procédure générale pour la synthèse de tert-butylthio-2 propionitriles **9**. 10^{-3} M de déhydrodimère **6** et 10^{-1} M de thiophénol sont chauffés à 120°C pendant 8 heures. Le brut réactionnel est ensuite traité avec 50 mol d'une solution de NaOH (10%). Une extraction suivie d'une chromatographie fournit le composé **9**.

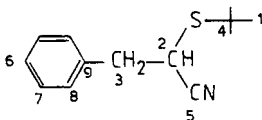
Composé **9a**: Après extraction à l'éther du brut réactionnel, on réalise une chromatographie sur colonne de silicagel (éther de pétrole/chloroforme = 40/60) et on obtient une huile (56%). $^1\text{H-RMN}$: δ (ppm) = 0.8–1.4 (m, 22 H; cycle, SC_4H_9 , $-\text{CH}_2-\text{CH}-$); 3.53 (t, 1 H, CHCN); IR(CHCl_3): ν (cm^{-1}) = 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$, w); 2940; 1450; 1370; 1160. Masse: $\text{M}^+ = 225$; 136, 97, 83, 57. Analyse élémentaire: $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NS}$; calculée: C: 69.33; H: 10.22; N: 6.22; S: 14.22, trouvée: C: 69.32; H: 10.38; N: 6.22; S: 14.15. $^{13}\text{C-RMN}$:

Attr.	δ	Mult.
1, 2	25.8	T
3	26.2	T
4	27.0	D
5	30.8	Q
6	32.3	T
7	32.9	T
8	35.1	D
9	40.7	T
10	44.7	S
11	121.2	S



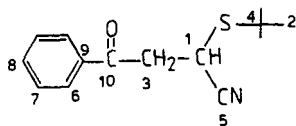
Composé **9b**: Après extraction au chloroforme du brut réactionnel et une chromatographie sur une colonne de silicagel (éther de pétrole/chloroforme: 6/4) on isole une huile (57%). $^1\text{H-RMN}$: δ (ppm) = 1.38 (s, 9 H, SC_4H_9); 3.07 (d, 2 H, $-\text{CH}_2-$, $^3J = 7.3$ Hz); 3.61 (t, 1 H, CHCN , $^3J = 7.3$ Hz); 7.25–7.35 (m, 5 H, phényle). IR(CHCl_3): ν (cm^{-1}) = 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$, w); 3100, 3080, 3050, 2980, 2940, 2910, 2880, 1460, 1370, 760, 730, 700; Masse: $\text{M}^+ = 219$; 163, 103, 91, 57. Analyse élémentaire: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NS}$; calculée: C: 71.23; H: 7.76; N: 6.39; S: 14.61; trouvée: C: 71.20; H: 7.88; N: 6.25; S: 14.70. $^{13}\text{C-RMN}$:

Attr.	δ	Mult.
1	31.0	Q, m
2	31.6	D, m $^1J_2 \sim 150$ Hz
3	39.8	T, m $^1J_3 \sim 132$ Hz
4	45.3	S, m
5	120.8	S, m
6	127.8	D, t
7	128.9	D, d
8	129.5	D, m
9	140.1	S, m



Composé **9e**: Après extraction au chloroforme du brut réactionnel et chromatographie sur une colonne de silicagel (éther de pétrole/chloroforme = 6/4) on isole une huile (39%). $^1\text{H-RMN}$: δ (ppm) = 1.43 (s, 9 H, SC_4H_9); 1.50–2.60 (m, 18 H, adamantyle et $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H}$); IR(KBr): ν (cm^{-1}) 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$, W), 2950–3000, –1500–1380, 1100. Masse: $\text{M}^+ = 277$; 161, 140, 105.

Composé **9f**: Après extraction au chloroforme du brut réactionnel et chromatographie sur une colonne de silicagel (CHCl_3), on isole une huile que l'on cristallise à l'éther de pétrole (60%). P.f. 78.5°C ; $^1\text{H-RMN}$: δ (ppm) = 1.46 (s, 9 H, SC_4H_9); 3.46 (d, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 4.16 (t, 1 H, $\text{C}-\text{H}$); 7.13–7.63 (m, 3 H, hydrogènes méta et para); 7.86 (m, 2 H, ortho). IR(CHCl_3): ν (cm^{-1}) = 2245 ($\text{C}\equiv\text{N}$, w); 1680 ($\text{C}=\text{O}$, S), 765, 690, 2950–3000. Masse: $\text{M}^+ = 247$; 191, 147, 105, 77, 57. Analyse élémentaire: $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NOS}$; calculé: C: 68.01; H: 6.88; N: 5.67; O: 6.47; S: 12.95; trouvée: C: 68.00; H: 6.90; N: 5.70; O: 6.49; S: 12.91. $^{13}\text{C-RMN}$:



Attr.	δ	Mult.
1	24.3	D, $t^1J_1 \sim 149.5$ Hz
2	30.8	Q, m
3	42.2	T, $d^1J_3 \sim 132$ Hz
4	45.7	S, m
5	121.1	S, m
6	128.2	D, t
7	129.0	D, d
8	134.0	D, t
9	135.8	S, m
10	193.9	S, m

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier la Société Rhône-Poulenc pour l'octroi d'une bourse (S.M) ainsi que le "Ministère de la Programmation Scientifique" pour son aide financière.

REFERENCES

1. Partie XXII: M. Beaujean, S. Mignani, R. Merényi, Z. Janousek et H. G. Viehe, M. Kirch et J. M. Lehn, *Tetrahedron*, soumis.
2. L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi et H. G. Viehe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 691 (1978); H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella et Z. Janousek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 917 (1979).
3. (a) S. Mignani, M. Beaujean, Z. Janousek, R. Merényi et H. G. Viehe, *Tetrahedron*, **37**, Suppl. 1, 111 (1981); (b) S. Mignani, Z. Janousek, R. Merényi et H. G. Viehe, *Tetrahedron*, à paraître; (c) S. Mignani, Thèse de doctorat, Louvain-la-Neuve, 1981.
4. B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 453 (1978) et références citées.
5. (a) Z. Janousek, S. Piettre, F. Gorissen-Hervens et H. G. Viehe, *J. Organometal. Chem.*, **250**, 197 (1983); (b) S. Piettre, R. Merényi et H. G. Viehe, *Tetrahedron*, soumis.
6. F. Pochat, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1055.
7. D. G. Coe, M. M. Gale, R. P. Linstead et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, 1957, 123.
8. J. N. Chatterjea, S. N. Prasad Gupta et N. Prasad, *Chem. Ber.*, **99**, 2699 (1966).
9. S. Mignani, L. Vertommen, Z. Janousek, H. G. Viehe et R. Merényi, à paraître.
10. L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2677 (1967).
11. F. Pochat, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 955 (1981); *Tetrahedron Lett.*, 1977, 3813.
12. P. A. Grieco et C. L. J. Wang, *J.C.S. Chem. Commun.*, 1975; 714, M. Makosza, E. Bialecka et M. Ludwikow, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 2394.
13. Effectué sur un mélange d'adamantyle-1 et -2.