

# TRANSPOSITION PROPARGYLIQUE—VI\*

## ACTION DES NUCLÉOPHILES SULFURÉS SUR LES HALOGÉNO-2 BUTYNE-3 OATES D'ÉTHYLE

M. VERNY et R. VESSIÈRE

Laboratoire de Chimie Organique IV, Faculté des Sciences, 17 ter rue Paul Collomp,  
63-Clermont-Ferrand

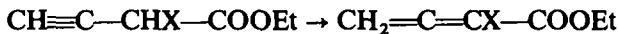
(Received in France 15 May 1968; Received in the UK for publication 24 July 1968)

**Résumé**—La réaction de EtSNa avec  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CHCl}-\text{COOEt}$  conduit, en plusieurs étapes, au diéthylthio-2,3 crotonate d'éthyle,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{SEt})=\text{C}(\text{SEt})-\text{COOEt}$ . Le même ester acétylénique et son homologue bromé réagissent avec PhSNa pour conduire, chacun par un mécanisme différent, au même composé final,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{SPh})=\text{C}(\text{SPh})-\text{COOEt}$ . Sous l'action de EtSNa, l'ester bromé  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CHBr}-\text{COOEt}$  donne lieu à une réaction complexe, conduisant à l'éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SEt})-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ .

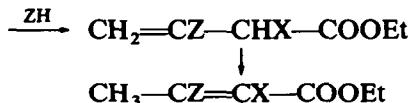
**Abstract**—The reaction of EtSNa with  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CHCl}-\text{COOEt}$  yields ethyl 2,3-diethylthicrotonate in several steps. The same acetylenic ester and the homologous bromide both react with PhSNa, each of them by a different mechanistic pathway, to give the same final product,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{SPh})=\text{C}(\text{SPh})-\text{COOEt}$ . Reaction of EtSNa with the brominated ester  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CHBr}-\text{COOEt}$  yields ethyl 3-ethylthiobut-3-enoate,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SEt})-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ , by a complex process.

### INTRODUCTION

DANS un précédent mémoire,<sup>1</sup> nous avons montré que la réaction des amines secondaires et des alcoolates de sodium sur les chloro- et bromo-2 butyne-3 oates d'éthyle évoluait selon le processus suivant :

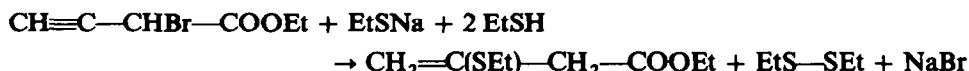


(Z = OR ou NR<sub>2</sub>  
X = Cl ou Br<sub>2</sub>)



Le comportement des nucléophiles sulfurés diffère essentiellement de celui des précédents en ce qu'il donne lieu à un déplacement total de l'halogène, de sorte que l'on obtient finalement les composés de formule  $\text{CH}_3-\text{CZ}=\text{CZ}-\text{COOEt}$  (Z = SEt ou SPh).

Seule, la réaction du bromo-2 butyne-3 oate d'éthyle avec EtSNa suit un processus complètement différent, correspondant au schéma global suivant :



\* V Partie : *Bull. Soc. chim. Fr.* 3004 (1968). Ce travail recouvre une partie de la Thèse de Doctorat d'Etat de M. Verny, qui doit être soutenue en 1969 à Clermont-Ferrand.

Nous avons cherché à établir le mécanisme de cette réaction, et, dans les autres cas, à déterminer à quel stade se situe la substitution de l'halogène.

(A) Réactions de  $\text{EtS}^-$  et de  $\text{PhS}^-$  sur le chloro-2 butyne-3 oate d'éthyle (**1**), le chloro-2 butadienoate d'éthyle (**2**) et le dichloro-2,3 butène-3 oate d'éthyle (**17**)

(a) Résultats

TABLEAU 1. ACTION DE  $\text{EtSNa}$  SUR LES ESTERS **1** ET **2**

Exp. N°	Ester	Rapport $\text{EtSNa}/\text{substrat}$	% <b>1</b>	% <b>3a</b>	% <b>4a</b>	% <b>5a</b>	% <b>6a</b>
1	<b>1</b>	0·1	60	20	5	5	5
2	<b>1</b>	1	—	—	8	50	40
3	<b>1</b>	>1	—	—	traces	—	100
4	<b>2</b>	0·1	—	90	2	6	3
5	<b>2</b>	0·5	—	45	5	30	20
5'	15 jours après		—	28	22	—	50
6	<b>2</b>	1	—	8	10	50	30
7	<b>2</b>	>1	—	—	traces	—	100

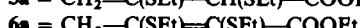
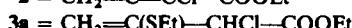
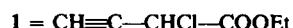
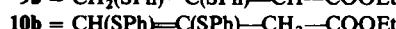
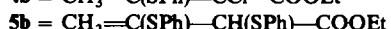
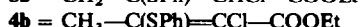
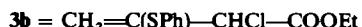


TABLEAU 2. ACTION DE  $\text{PhSNa}$  SUR LES ESTERS **1** ET **2**

Exp. N°	Ester	Rapport $\text{PhSNa}/\text{substrat}$	% <b>1</b>	% <b>3b</b>	% <b>4b</b>	% <b>5b</b>	% <b>6b</b>	% <b>9b</b>	% <b>10b</b>
8	<b>1</b>	0·1	100	—	—	—	—	—	—
9	<b>1</b>	0·2*	—	—	80	—	20	—	—
10	<b>1</b>	1	—	—	—	40	37	14	—
10'	2 mois après		—	—	—	40	12	35	—
11	<b>1</b>	>1	—	—	—	—	100	—	—
12	<b>2</b>	0·1	—	50	38	—	—	11	—
12'	15 jours après		—	—	86	—	—	2	9
13	<b>2</b>	1	—	7	—	40	44	9	—
13'	5 jours après		—	—	6	—	40	30	20

\* Concentration en ester: 2·5 M au lieu de 0·5 M—Analyse effectuée après hydrolyse du mélange réactionnel.



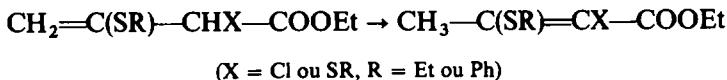
L'action des thiolates de sodium sur les esters isomères **1** et **2**,<sup>2</sup> réalisée avec différents rapports nucléophile/substrat et une concentration en ester voisine de 0·5 M (sauf Exp. 9), conduit aux résultats présentés dans les Tableaux 1 et 2. La composition des mélanges réactionnels a été déterminée par RMN, sur les produits bruts obtenus après élimination du solvant et des sels de sodium. Certaines de ces analyses ont été répétées après un délai plus ou moins long, afin de détecter les

isomérisations éventuelles des produits de la réaction au cours du temps (Exp. 5', 10', 12', 13').

La réaction mole à mole de EtSNa sur le dichloro-2,3 butène-3 oate d'éthyle (**17**)<sup>2</sup> permet d'accéder au chloro-2 éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle (**3a**) presque pur. En revanche, son homologue **3b** ne peut être obtenu par cette voie: c'est en effet le chloro-3 phénylthio-2 butène-3 oate d'éthyle (**7**) qui prend naissance au cours de la réaction mole à mole de PhSNa avec le dichlorure **17**.

(b) *Réactions de transposition.* Certains des composés figurant dans les tableaux 1 et 2 donnent lieu, dans les conditions où ils prennent naissance, à des phénomènes d'isomérisation, dont l'étude détaillée déborderait largement du cadre de ce mémoire. Nous en donnons brièvement la description, nécessaire à la compréhension de certains des résultats précédents.

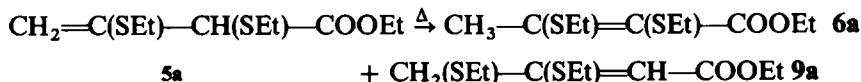
Les esters vinylacétiques **3a**, **3b**, **5a**, **5b** s'isomérisent très facilement par prototropie en milieu basique (par exemple, en présence de diéthylamine):



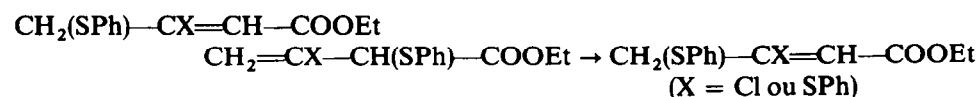
Les dérivés crotoniques **4a**, **4b**, **6a**, **6b** sont ainsi obtenus sous les deux formes stéréoisomères,\* dans un rapport *cis/trans* approximativement égal à 40/60 pour **4a**, 25/75 pour **4b**, 75/25 pour **6a**, non évalué dans le cas de **6b**.

L'isomérisation prototropique des esters **3a**, **3b** et **5a** s'observe également en absence de tout réactif à la température ordinaire, comme le montrent les expériences 5' et 12'. La transformation est alors beaucoup plus lente, et conduit presque exclusivement à l'isomère crotonique de configuration *cis*, qui se révèle par ailleurs parfaitement stable en présence de diéthylamine. Ce phénomène de prototropie spontanée apparaît donc bien distinct du processus classique observé en milieu basique.

La transposition prototropique des composés **3a**, **3b** et **5a** est favorisée par la chaleur, et intervient de façon appréciable au cours des opérations de chromatographie en phase vapeur effectuées sur ces produits. Cependant, en de telles conditions, la transformation du dithioéther **5a** donne naissance, non seulement au diéthylthio-2,3 crotonate d'éthyle **6a** (30%), mais aussi au diéthylthio-3,4 crotonate d'éthyle **9a** (50%).



Dans le cas des esters  $\alpha$ -thiophénoxylés **5b** et **7**, la migration du groupement SPh en  $\alpha$  de la fonction ester se produit spontanément à la température ordinaire. Le premier de ces composés se transforme en quelques heures, le second en peu de jours, pour conduire respectivement au diphenylthio-3,4 crotonate d'éthyle (**9b**), et au chloro-3 phénylthio-4 crotonate d'éthyle (**8**):



\* Chez les dérivés crotoniques, l'isomère *cis* est celui chez lequel les atomes de carbone 1 et 4 sont du même côté de la double liaison.

La migration de substituants éthylthio a été signalée récemment par Rothstein<sup>3</sup>; toutefois, les réactions décrites par cet auteur ont été observées en solution.

Les esters crotoniques **9a**, **9b** et **8** obtenus au cours des isomérisations anisotropiques précédentes possèdent la configuration *cis*. Ces composés, ainsi que leurs stéréoisomères, ont été obtenus par ailleurs en faisant réagir les nucléophiles sulfurés sur les chloro-3 bromo-4 crotonates d'éthyle *cis* et *trans*.<sup>4</sup>

Les dérivés **9** se transforment facilement par prototropie en leurs isomères vinyl-acétiques (**10**),<sup>4</sup> cette transposition étant spontanée à la température ordinaire dans le cas de **9b** (Exp. 10', 12', 13').

#### DISCUSSION

(a) *Réaction de EtS<sup>-</sup> avec l'ester 1*. Les expériences 1 et 4 montrent que les deux premières étapes de la réaction sont l'isomérisation prototropique du chloro-2 butyne-3 oate d'éthyle (**1**) en chloro-2 butadienoate d'éthyle (**2**), suivie de l'addition nucléophile quantitative de EtSH sur ce dernier, conduisant au chloro-2 éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle (**3a**). Aucun mécanisme de substitution n'intervient de façon appréciable durant ces deux stades, dont le premier est manifestement beaucoup plus lent que le second.

La réaction du composé **3a** avec EtSNa peut, a priori, suivre deux orientations différentes :

- (i) une isomérisation prototropique, donnant naissance au chloro-2 éthylthio-3 crotonate d'éthyle (**4a**).
- (ii) une substitution nucléophile conduisant au diéthylthio-2,3 butène-3 oate d'éthyle (**5a**).

Les expériences 2, 5 et 6 montrent que le second processus est très largement prépondérant. La substitution par EtS<sup>-</sup> du chlorure (**4a**),<sup>5</sup> beaucoup moins aisée que celle de son isomère vinylacétique (**3a**), intervient vraisemblablement pour une très faible part dans la formation du produit final **6a**.

La Fig. 1 résume le processus de la réaction de l'ester **1** avec EtSNa.

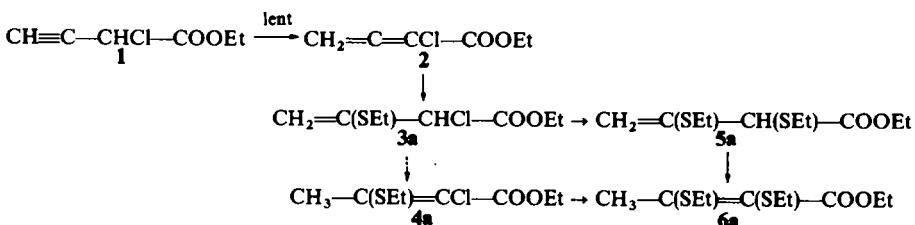


FIG. 1

(b) *Réaction de PhS<sup>-</sup> avec l'ester 1*. Le processus fondamental de la réaction de PhSNa avec l'ester **1** est très voisin du précédent. Les isomérisations spontanées des éthers thiophényles sont cependant beaucoup plus faciles que celles de leurs homologues thioéthyliques. En revanche, l'ion PhS<sup>-</sup>, moins basique que EtS<sup>-</sup>, catalyse de façon moins efficace les transformations prototropiques.

Ainsi l'isomérisation **1** → **2** est-elle nulle dans un milieu 0,05 M en PhSNa (Exp. 8). De même, la réaction de ce nucléophile avec le chloro-2 phénylthio-3 butène-3 oate d'éthyle (**3b**) évolue uniquement par un processus de substitution, l'isomérisation **3b** → **4b** n'intervenant pas à ce stade. En effet, nous avons constaté que, dans les

conditions utilisées, PhSNa est sans action sur le chloro-2 phénylthio-3 crotonate d'éthyle (**4b**): l'absence de cet ester dans le produit final de l'expérience 11 exclut donc l'hypothèse de sa formation antérieure.

En conséquence, la présence de **4b** à l'issue de l'expérience 12 doit être attribuée à une isomérisation spontanée de **3b** postérieure à la réaction elle-même. L'addition d'eau au mélange réactionnel suffit d'ailleurs à rendre totale cette transformation (Exp. 9).

Le dithioéther vinylacétique (**5b**) apparaît comme un intermédiaire très instable. Seule l'expérience 13, où le délai entre le déroulement de la réaction et l'analyse du produit par RMN a été réduit au minimum, a permis de le mettre en évidence.

La formation de l'ester **9b**, né de l'isomérisation spontanée du précédent, pourrait également être attribuée à une substitution  $S_N2'$  sur le chlorure **3b**. Il n'en est rien, puisque en présence d'un excès de nucléophile, le composé **6b** se forme seul (Exp. 11). Ce fait expérimental prouve par ailleurs qu'en milieu basique, l'isomérisation **5b** → **9b** est entièrement supplante par le processus prototropique **5b** → **6b**. Il en est de même en présence d'eau. (Exp. 9).

La Fig. 2 schématisé le processus réactionnel de PhSNa avec l'ester **1**.

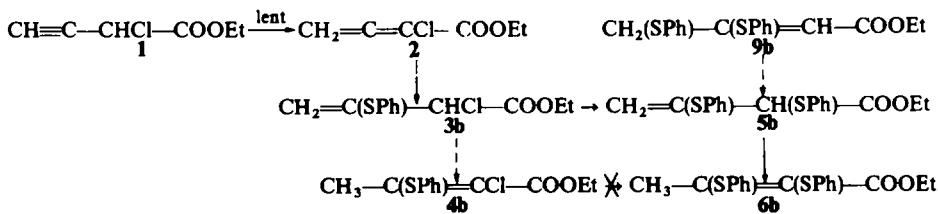
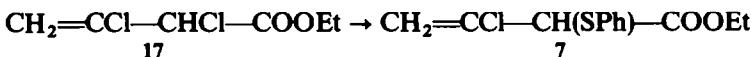
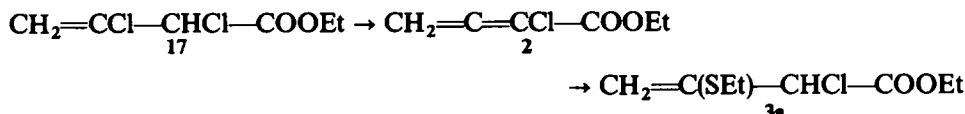


FIG. 2

(c) Réactions de  $\text{EtS}^-$  et  $\text{PhS}^-$  sur l'ester **17**. Une substitution nucléophile bimoléculaire sur le dichlorure **17** doit s'exercer préférentiellement au niveau du carbone saturé 2, plus électropositif que le carbone trigonal 3. Il en est bien ainsi avec PhSNa, qui déplace en premier lieu le chlore en  $\alpha$  de la fonction ester:



Avec EtSNa, plus basique que l'agent précédent, un processus d'élimination-addition doit être invoqué pour justifier la substitution préférentielle du chlore en  $\beta$ :



Rappelons, à l'appui de cette interprétation, que le chlorure allénique **2** peut être obtenu facilement à partir du dichlorure **17**, par action d'un agent basique non susceptible de s'additionner, tel que  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , en solution aqueuse.<sup>2</sup> Ainsi, les réactions des esters **1** et **17** avec EtSNa ne diffèrent que par leur stade initial, et se ramènent à l'action de ce nucléophile sur l'ester allénique **2**.

(B) Action de  $\text{EtS}^-$  sur le bromo-2 butyne-3 oate d'éthyle (**11**) et sur le bromo-2 buta-dienoate d'éthyle (**12**)

A côté de l'éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle (**15**), la réaction de EtSNa sur le bromure

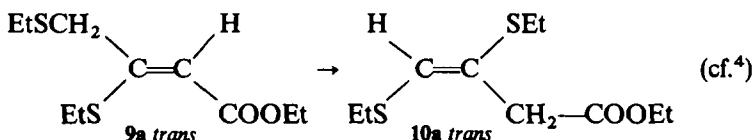
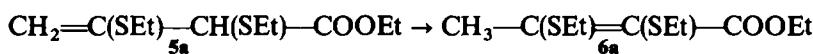
TABLEAU 3. ACTION DE EtSNa EN EXCÈS SUR LES ESTERS 11 ET 12

Exp. N°	Ester	Mode opératoire	% 15	% 5a	% 9a	Et <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
14	11	a	78	10	12	+
15	12	b	20	66	13	+
16	12	a	36	56	7	+

\* addition progressive de l'ester au nucléophile

† addition progressive de EtSNa à l'ester

acétylénique **11** produit, comme le montrent les résultats du Tableau 3, de faibles quantités des dithioéthers **5a** et **9a**, ce dernier possédant la configuration *trans*. Chacun des esters **15**, **5a** et **9a** s'isomérisent, en milieu basique, avec une grande facilité :

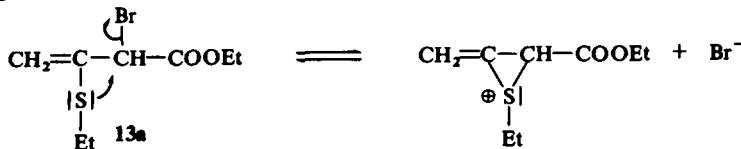


Dans le but de simplifier les résultats du Tableau 3, nous n'avons pas détaillé le degré d'isomérisation des produits primaires **15**, **5a** et **9a**, qui dépend plus ou moins de circonstances indépendantes de la réaction elle-même, et notamment du délai entre l'élaboration du mélange réactionnel et son analyse par RMN.

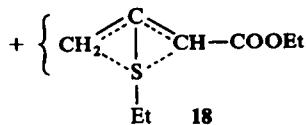
Le sulfure d'enol **15** se forme également à partir du bromo-2 butadienoate d'éthyle (**12**), en quantités variables selon le mode opératoire, mais toujours inférieures à celles que l'on obtient à partir du bromure **11**. Dans la mesure où il est possible de justifier cette différence de proportions, ce que nous ferons plus loin, on peut conclure de ces résultats que le passage du bromure **11** au thioéther **15** comporte comme stade initial l'isomérisation **11 → 12**.

La réaction des esters **11** et **12** avec un défaut de nucléophile ne livre aucun renseignement supplémentaire, les produits finals pouvant être seuls identifiés à côté du composé de départ. En particulier, il est impossible de détecter la présence du bromo-2 éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle (**13a**), normalement attendu comme produit de l'addition nucléophile de EtSH sur le bromure allénique **12**.

Or, la structure de l'ester **13a** laisse prévoir une réactivité particulière. En effet, nous avons mentionné antérieurement qu'un dérivé bromé de structure voisine, le bromo-2 chloro-3 butène-3 oate d'éthyle, s'isomérisé spontanément par anisotropie  $\alpha \rightarrow \gamma$  de l'atome de brome.<sup>2</sup> Dans le cas du composé **13a**, on peut s'attendre à ce que l'hétérolyse de la liaison C—Br soit favorisée par la participation des doublets non partagés de l'atome de soufre voisin :



Plusieurs auteurs<sup>8-10</sup> admettent la possibilité, pour un thioéther  $\alpha$ -halogéné, de donner lieu, en milieu ionisant, à un équilibre avec un halogénure de sulfonium. En fait, le cation **18** susceptible de prendre naissance à partir de **13a** peut être considéré comme mésomère, et représenté par la formule globale suivante:



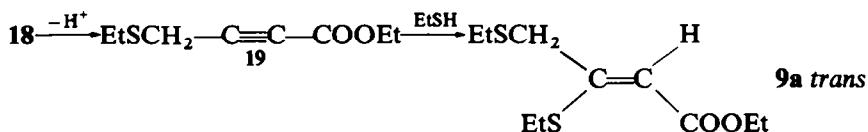
Ce complexe est vraisemblablement identique à celui qui serait formé par la fixation de EtS<sup>+</sup> sur le butadienoate d'éthyle, réaction dont Mueller et Butler<sup>12</sup> citent des exemples voisins. Kharasch,<sup>11</sup> à qui on doit une étude approfondie de l'addition des halogénures de sulfényle sur les systèmes insaturés, considère que la formation du complexe intermédiaire est un processus réversible. Cet auteur constate d'autre part<sup>11a</sup> que la présence d'un substituant attracteur d'électrons tel que COOEt exerce une influence défavorable sur l'addition de RS<sup>+</sup>, d'où l'on peut conclure que la réaction inverse d'élimination s'en trouve, au contraire, favorisée:



En fait, on conçoit que l'équilibre ci-dessus soit entièrement déplacé vers la droite, par suite de l'union des ions antagonistes EtS<sup>+</sup> et EtS<sup>-</sup>, qui conduit au disulfure d'éthyle. On sait par ailleurs qu'en milieu nucléophile, le butadienoate d'éthyle fixe très rapidement EtSH pour conduire à l'ester **15**:<sup>6</sup>



On peut également envisager la stabilisation du cation (**18**) par perte d'un proton,<sup>11c</sup> donnant naissance à l'éthylthio-4 butyne-2 oate d'éthyle (**19**), susceptible de fixer à son tour EtSH:



Nous n'avons pu prouver la formation du dérivé **19**, qui ne saurait être identifié uniquement par son spectre RMN, réduit à un seul pic caractéristique. Cependant, l'obtention du composé **9a** exclusivement sous la forme *trans*, alors que celle-ci est moins stable, chez les esters crotioniques  $\beta,\gamma$ -bisubstitués, que la configuration *cis*,<sup>2,4</sup> est favorable à l'hypothèse de l'existence intermédiaire du sulfure acétylénique **19**. On sait en effet que l'addition nucléophile de EtSH sur une triple liaison obéit le plus souvent à la règle de *trans-addition*.<sup>6</sup>

Il est logique de penser que l'équilibre de dissociation **13a**  $\rightleftharpoons$  **18** + Br<sup>-</sup> est soumis à la loi de dilution, ce qui permet d'expliquer la différence entre les résultats obtenus suivant que l'on part du bromure **11** ou de son isomère **12**. Dans le premier cas, l'isomérisation **11**  $\rightarrow$  **12** constitue le stade lent de la réaction. Les étapes ultérieures étant beaucoup plus rapides, la concentration du bromure **12** dans le milieu réactionnel, et, par suite, celle de **13a**, doit être, à chaque instant, extrêmement faible, de sorte

qu'on peut considérer que ce dernier composé existe à peu près exclusivement sous sa forme ionisée.\*

Au contraire, lorsqu'on part de l'ester **12**, la vitesse de l'addition nucléophile, proportionnelle à la concentration de ce composé, se trouve, au départ, plus importante que celle des stades ultérieurs, la réaction produisant alors le bromure **13a** à une concentration suffisamment élevée pour que sa dissociation soit limitée. Dans ces conditions, cet ester réagit en partie sous sa forme moléculaire, pour donner le dithio-éther **5a**.

Ce raisonnement se trouve confirmé par l'augmentation sensible de la proportion **15/5a**, observée lorsqu'on additionne progressivement le bromure **12** au nucléophile en excès (méthode a), ce mode opératoire ayant pour effet de limiter, tout au long de la réaction, la concentration de l'ester **12**.

L'élimination d'halogénures de sulfinyle n'a jamais, à notre connaissance, été signalée, bien que l'ensemble des travaux rappelés ci-dessus<sup>8-12</sup> permette d'en prévoir la possibilité. Un cas analogue, présenté par le bromo-2 éthylthio-3 crotonate d'éthyle, est actuellement en cours d'étude. Ce composé étant isolable, à la différence de son isomère vinylacétique **13a**, nous pensons pouvoir en déduire des renseignements plus précis sur le mécanisme de ce genre de réactions.

#### (C) Action de PhS<sup>-</sup> sur les esters bromés **11** et **12**

Le Tableau 4 rassemble quelques expériences significatives de la réaction de PhSNa avec les esters **11** et **12**. Une fois encore, les étapes intermédiaires de la réaction n'apparaissent pas aussi clairement que dans le cas des dérivés chlorés.

TABLEAU 4. ACTION DE PhS<sup>-</sup> SUR LES ESTERS **11** ET **12**

Exp. N°	Ester	Rapport PhSNa/substrat	% <b>11</b>	% <b>12</b>	% <b>13b</b>	% <b>14</b>	% <b>6b</b>	% <b>9b</b> + <b>10b</b>	non identifiés
17	<b>11</b>	0·7	15	—	—	25	10	10	40
18	<b>11</b>	1	—	—	—	—	100	—	—
19	<b>12</b>	0·2	—	50	12	—	—	18	20
20	<b>12</b>	1	—	—	—	—	85	12	—



Il est évident que le processus est entièrement différent pour chacun des deux isomères **11** et **12**. La réaction de ce dernier avec PhSNa suit une évolution très proche de celle des réactions étudiées dans la partie A. Cependant, l'expérience 19, réalisée avec un défaut de phénethiolate de sodium, montre que la consommation de celui-ci est complète avant que l'addition nucléophile de PhSH sur l'ester de départ ait évolué de façon quantitative. La vitesse relative de cette addition par rapport au mécanisme de substitution qui lui succède est donc beaucoup plus faible que dans le cas des esters chlorés (cf. Exp. 4 et 12).

Aussi le bromo-2 phénethylthio-3 butène-3 oate d'éthyle (**13b**) est-il un intermédiaire beaucoup moins accessible que les thioéthers chlorés homologues **3a** et **3b**. Cependant, le bromure **13b** ne manifeste nullement un comportement comparable à

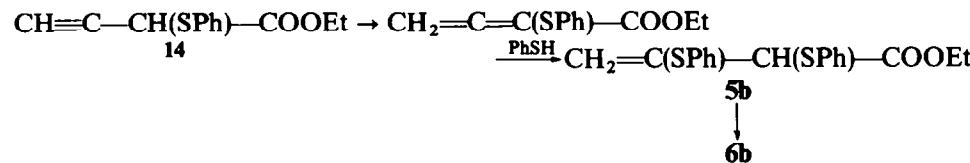
\* La validité de ce raisonnement suppose que l'équilibre envisagé s'établit avec une vitesse supérieure à celle des étapes ultérieures.

celui du bromo-2 éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle (13a). Cette différence de réactivité peut être justifiée par le déficit électronique de l'atome de soufre lié au noyau aromatique, qui ne lui permet pas d'assumer une participation efficace dans l'hétérolyse de la liaison C—Br.

La formation du diphenylthio-3,4 crotonate d'éthyle (**9b**) *cis* à partir de l'intermédiaire **13b** (Exp. 20) peut mettre en cause, soit un mécanisme  $S_N1'$  sans participation du soufre, soit un processus  $S_N2'$ , imposé concurremment à la substitution normale par l'encombrement de l'ion substituant  $\text{PhS}^-$  et de l'ion substitué  $\text{Br}^-$ .

Rien ne permet d'envisager que les esters **12** et **13b** jouent le rôle d'intermédiaires au cours de la réaction de PhSNa sur le bromure acétylénique **11**. Au contraire, la présence, dans le spectre RMN du produit de l'expérience **17**, de deux doublets finement couplés ( $\delta = 2\text{,}44$  et  $4\text{,}33$  ppm,  $J = 2\text{,}5$  Hz), suggère fortement l'existence du phénylthio-2 butyne-3 oate d'éthyle (**14**).

Ce composé n'a cependant pas été isolé. La mécanisme par lequel il conduit au produit final **6b** (Exp. 18) peut raisonnablement être avancé comme le suivant :



Il apparaît donc que l'isomérisation prototropique du bromure acétylénique 11 sous l'influence de  $\text{PhS}^-$  est moins rapide que le déplacement de l'halogène par ce nucléophile, en conséquence à la fois de la faible basicité de ce dernier, et de la mobilité de l'atome de brome.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les Tableaux 5 et 6 rassemblent les caractéristiques spectrales essentielles (RMN et IR) des composés inédits rencontrés au cours de cette étude. Les spectres RMN ont été effectués sur un appareil VARIAN A 60, avec  $\text{CCl}_4$  comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil Perkin-Elmer 337.

### **Réalisation des expériences 1 à 20**

(a) *Mode opératoire général.* A une solution de 4 millimoles d'ester dans 4 ml d'éthanol anhydre, on ajoute une solution de thiolate de sodium dans 4 ml d'éthanol, préparée à partir de x milliat. g. de sodium,  $x/4$  représentant le rapport nucléophile/ester désiré. La quantité de thiol mise en jeu doit être au moins égale à  $4 + x$  millimoles. En effet, le processus d'addition nucléophile sur les esters alléniques consomme le thiol, mais non les ions  $\text{Na}^+$  : un défaut de thiol entraînerait donc à ce stade l'apparition d'ions  $\text{EtO}^-$  qui perturberaient la réaction. Il est d'ailleurs sans inconvénient d'utiliser des quantités de  $\text{EtSH}$  largement excédentaires. Au contraire, dans le cas de  $\text{PhSH}$ , il convient d'ajuster au mieux la quantité mise en jeu, un excès de ce réactif ne pouvant être ensuite éliminé commodément.

Après le mélange des réactifs, on évapore l'éthanol sous vide, et reprend le résidu par 10 ml d'éther sec. Les sels de sodium sont filtrés et lavés à l'éther, le solvant évaporé sous vide. L'analyse par RMN est effectuée sur le produit brut ainsi obtenu.

(b) *Expérience 9.* Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'ester utilisé est multipliée par 5. L'élimination des sels de sodium est réalisée par addition de 10 ml d'eau, d'où les produits organiques sont ensuite extraits à l'éther. Après séchage des extraits et évaporation du solvant, le résidu est analysé comme précédemment.

(c) *Expériences 14 et 16.* 2 g (0,010 mole) d'ester 11 ou 12 sont ajoutés goutte à goutte à une solution d'éthanethiolate de sodium préparée à partir de 0,3 g (0,013 at g) de sodium, 2 g (0,032 mole) d'éthanethiol et 20 ml d'éthanol. Après avoir saturé la solution par un courant de  $\text{CO}_2$ , on ajoute 20 ml d'eau, évapore l'éthanol sous vide, extrait à l'éther le résidu aqueux, séche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et évapore l'éther.

TABLEAU 5. SPECTRES RMN ET IR DES ESTERS VINYLACÉTIQUES

N°	Structure	$\delta_\alpha$	$\delta_\gamma$	$\delta_{\gamma'}$	$J_{\alpha\gamma}$	$J_{\alpha\gamma'}$	$J_{\gamma\gamma'}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
3a		4.82	5.67	5.20	0.9	0	1	1750	1600
3b		4.77	5.85	5.44	0.9	0	0		
13b		5.02	6.24	5.75	1.1	0	2.3		
5a		3.92	5.53	5.01	0.8	0	0.6		
5b		4.29	5.72	5.25	0.7	0	0		
7		4.40	5.52	5.34	0.8	0	1.8	1740	1640

Les symboles  $\gamma$  et  $\gamma'$  désignent respectivement le proton en *cis* et le proton en *trans* du groupement ester. Les valeurs de  $\delta$  sont données en millionnièmes, les valeurs de  $J$  en Hertz, les fréquences IR en  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Isolement des produits

Certaines des expériences ci-dessus ont été répétées sur une plus vaste échelle dans un but préparatif, le mode opératoire demeurant inchangé.

*Chloro-2 éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle* (3a). Le meilleur mode d'obtention de ce composé consiste à faire réagir mole à mole EtSNa sur 17. Le produit obtenu après filtration des sels de sodium possède une pureté de 90-95%, qui diminue avec le temps.

*Chloro-2 éthylthio-3 crotonates d'éthyle* (4a) *cis* et *trans*. Ces deux esters, obtenus en mélange par isomérisation du précédent sous l'influence de la diéthylamine, peuvent être séparés par CPV préparative.

Analyse (effectuée sur l'isomère *cis*): C, 46.46; H, 6.28; S, 15.47; Cl, 15.47. Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{SCl}$ : C, 46.04; H, 6.23; S, 15.35; Cl, 17.03%.

*Diéthylthio-2,3 crotonates d'éthyle* (6a) *cis* et *trans*. L'action de EtSNa en excès sur les composés 1, 2 ou 17 conduit à un mélange de ces deux esters, où prédomine l'isomère *cis*. Celui-ci se transforme cependant, au cours des opérations de distillation ( $E_{11} = 154-155^\circ$ ) et de CPV préparative, en son stéréoisomère. Analyse: C, 51.96; H, 7.73; S, 27.12. Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ : C, 51.28; H, 7.69; S, 27.35%.

*Chloro-3 phénylthio-2 butène-3 oate d'éthyle* (7). Ce composé est obtenu pur à 85% environ en faisant réagir mole à mole PhSNa sur 17. Au bout de 16 jours à la température ordinaire, il est transformé à 60% en son isomère 8.

*Chloro-2 phénylthio-3 crotonates d'éthyle* (4b) *cis* et *trans*. 3b, obtenu par addition de PhSH sur le chloro-2 butadienoate d'éthyle en présence de 10% de PhSNa, produit, par isomérisation spontanée ou en milieu basique, un mélange variable des deux stéréoisomères 4b. Ces esters se décomposent partielle-

TABLEAU 6. SPECTRES RMN ET IR DES ESTERS CROTONIQUES

N°	Structure	$\delta_{\text{CH}_3}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
4a cis		2.50	1700	1540
4a trans		2.27	1700	1540
4b cis		2.11	1700	1550
4b trans		1.95	1700	1550
6a cis		2.33	1720	1530
6a trans		2.28	1720	1585
6b cis		2.13	1705	1540
6b trans		2.13	1705	1590

Les valeurs de  $\delta$  sont données en millionièmes, les fréquences IR en  $\text{cm}^{-1}$ .

ment à la température requise pour leur séparation en CPV préparative, bien que leurs chromatogrammes analytiques soient parfaitement nets.

Diphénylthio-2,3 crotonates d'éthyle (6b) cis et trans. L'action de PhSNa en excès sur le composée 1, 2, 11 ou 17 conduit à un produit présentant en RMN un seul signal  $\text{CH}_3$  crotonique. La présence de deux stéréoisomères se manifeste cependant par l'existence, en IR, de deux vibrations éthyéniques, l'une à  $1540 \text{ cm}^{-1}$  (cis), l'autre à  $1590 \text{ cm}^{-1}$  (trans). Fragiles et peu volatils, les esters 6b se décomposent en CPV analytique ou préparative, et ne peuvent être détectés que par RMN. Nous avons soumis à la microanalyse un échantillon brut de 6b, purifié par un lavage alcalin du phénethiol en excès. Les résultats sont les suivants : C, 63.79; H, 5.54; S, 18.03. Calc. pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$  : C, 65.45; H, 5.45; S, 19.39%.

Les esters vinylacétiques (3b), (5a), (5b), (13b) n'ont pu, en raison de leur fugacité, être identifiés autrement qu'en mélange, au moyen de leur spectre RMN, constitué par un système ABX très caractéristique. Les composés (8), (9), (10)<sup>4</sup>, (15) et (16)<sup>6</sup>, ont été identifiés d'après des échantillons obtenus par ailleurs au cours de travaux parallèles.

*Identification des stéréoisomères chez les esters de structure crotonique*

Dans le cas des esters chlorés **4a** et **4b**, la configuration *cis* a été attribuée à l'isomère dont le signal CH<sub>3</sub> en RMN est le plus déplacé vers les champs faibles, en corrélation avec de nombreux résultats analogues observés en série crotonique.<sup>1,4,6</sup> D'autre part, la position relative des signaux CH<sub>3</sub> chez l'ester **4a cis** (2,50 ppm) et chez le chloro-2 éthoxy-3 crotonate d'éthyle de même configuration<sup>1</sup> (2,44 ppm) est conforme à celle que l'on peut attendre du remplacement de OEt par SEt.<sup>6,13</sup>

Dans le cas des esters **6**, l'écart entre les signaux CH<sub>3</sub> des isomères *cis* et *trans* est faible ou nul. Il est possible de distinguer les deux stéréoisomères par la fréquence de leur vibration éthylénique en IR : une fréquence particulièrement basse caractérise en effet les dialcoylthio- et diarylthioéthylènes de configuration *cis*.<sup>14</sup>

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> M. Verny et R. Vessiere, *Bull. Soc. chim. Fr.* 2508 (1967).
- <sup>2</sup> M. Verny et R. Vessiere, *Ibid.* 2210 (1967).
- <sup>3</sup> E. Rothstein, D. J. Stanbank, et R. Whitley, *J. Chem. Soc. (C)*, 746 (1968).
- <sup>4</sup> M. Verny et R. Vessiere, *C.R. Acad. Sci., Paris* **267**, 510 (1968).
- <sup>5</sup> M. Verny et R. Vessiere, résultats non publiés.
- <sup>6</sup> F. Theron, Thèse de Doctorat d'Etat, Clermont-Ferrand (1967); *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2994 (1968).
- <sup>7</sup> E. Rothstein, *J. Chem. Soc.* 1553 (1940).
- <sup>8</sup> R. C. Fuson et A. J. Speziale, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1582 (1949).
- <sup>9</sup> C. S. Marvel et E. D. Weil, *Ibid.* **76**, 61 (1954).
- <sup>10</sup> W. E. Parham, J. Heberling et H. Wynberg, *Ibid.* **77**, 1169 (1955);
- <sup>11</sup> <sup>a</sup> N. Kharasch et S. J. Assony, *Ibid.* **75**, 1081 (1953);  
<sup>b</sup> W. L. Orr et N. Kharasch, *Ibid.* **75**, 6030 (1953);  
<sup>c</sup> W. L. Orr et N. Kharasch, *Ibid.* **78**, 1201 (1956);  
<sup>d</sup> N. Kharasch et C. N. Yiannios, *J. Org. Chem.* **29**, 1190 (1964).
- <sup>12</sup> M. H. Mueller et P. E. Butler, *Ibid.* **33**, 1533 (1968).
- <sup>13</sup> J. S. Pizey et W. E. Truce, *J. Chem. Soc.* 865 (1964).
- <sup>14</sup> H. J. Schneider, J. J. Bagnell et G. C. Murdoch, *J. Org. Chem.* **26**, 1987 (1961).