

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

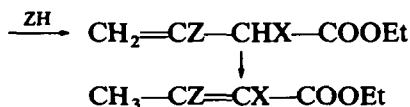
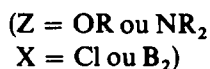
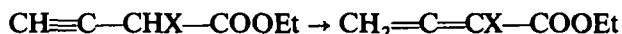
(Received in France 15 May 1968; Received in the UK for publication 24 July 1968)

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-diethylthiocrotonate 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.

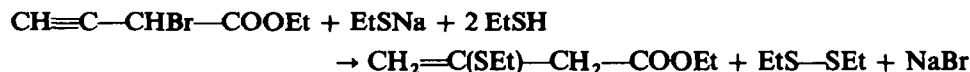
INTRODUCTION

DANS un précédent mémoire,¹ 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 :



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 $\text{CH}_3-\text{CZ}=\text{CZ}-\text{COOEt}$ ($\text{Z} = \text{SEt ou SPh}$).

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 EtS^- et de 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 EtSNa SUR LES ESTERS 1 ET 2

Exp. N°	Ester	Rapport EtSNa/substrat	% 1	% 3a	% 4a	% 5a	% 6a
1	1	0.1	60	20	5	5	5
2	1	1	—	—	8	50	40
3	1	> 1	—	—	traces	—	100
4	2	0.1	—	90	2	6	3
5	2	0.5	—	45	5	30	20
5'	15 jours après		—	28	22	—	50
6	2	1	—	8	10	50	30
7	2	> 1	—	—	traces	—	100

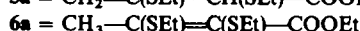
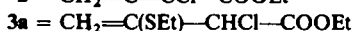
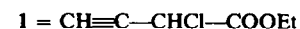
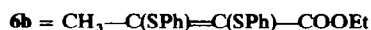
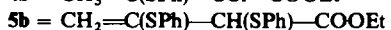
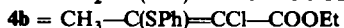
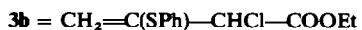


TABLEAU 2. ACTION DE PhSNa SUR LES ESTERS 1 ET 2

Exp. N°	Ester	Rapport PhSNa/substrat	% 1	% 3b	% 4b	% 5b	% 6b	% 9b	% 10b
8	1	0.1	100	—	—	—	—	—	—
9	1	0.2*	—	—	80	—	20	—	—
10	1	1	—	—	—	—	40	37	14
10'	2 mois après		—	—	—	—	40	12	35
11	1	> 1	—	—	—	—	100	—	—
12	2	0.1	—	50	38	—	—	11	—
12'	15 jours après		—	—	86	—	—	2	9
13	2	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.



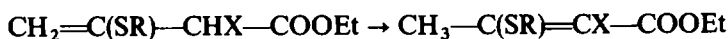
L'action des thiolates de sodium sur les esters isomères 1 et 2, réalisée avec différents rapports nucléophile/substrat et une concentration en ester voisine de 0.5 M (sauf Exp. 9), conduit aux résultats présentés dans les Tableaux 1 et 2. La composition des mélanges réactionnels a été déterminée par 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)² 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 vinyloxyliques 3a, 3b, 5a, 5b s'isomérisent très facilement par prototropie en milieu basique (par exemple, en présence de diéthylamine):

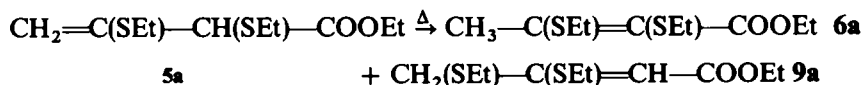


(X = Cl ou SR, R = Et ou Ph)

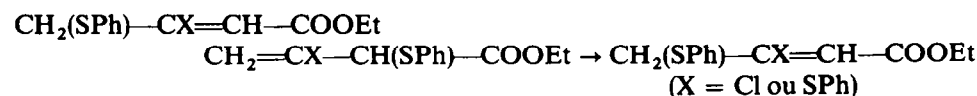
Les dérivés crotoniques 4a, 4b, 6a, 6b sont ainsi obtenus sous les deux formes stéréoisomères,* dans un rapport *cis/trans* approximativement égal à 40/60 pour 4a, 25/75 pour 4b, 75/25 pour 6a, non évalué dans le cas de 6b.

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 α -thiophénoxyliques 5b et 7, la migration du groupement SPh en α 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 diphénylthio-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 Rothstein³; toutefois, les réactions décrites par cet auteur ont été observées en solution.

Les esters crotoniques **9a**, **9b** et **8** obtenus au cours des isomérisations aniotropiques 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*.⁴

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

DISCUSSION

(a) *Réaction de EtS⁻ 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⁻ du chlorure (**4a**),⁵ 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.

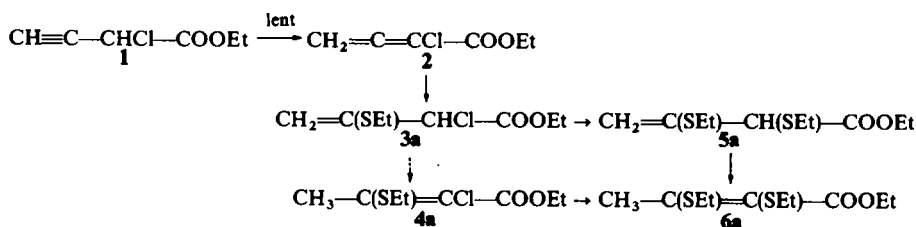


FIG. 1

(b) *Réaction de PhS⁻ 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 thiophényliques sont cependant beaucoup plus faciles que celles de leurs homologues thioéthyliques. En revanche, l'ion PhS⁻, moins basique que EtS⁻, 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 supplantée par le processus prototropique **5b** → **6b**. Il en est de même en présence d'eau. (Exp. 9).

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

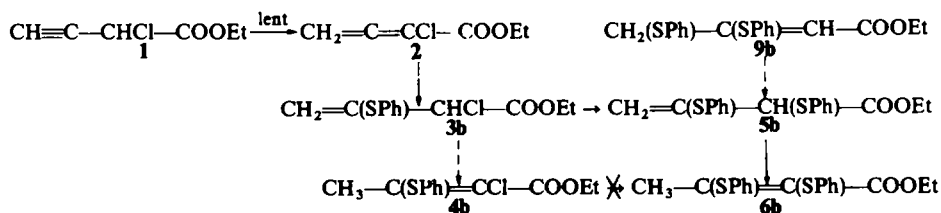
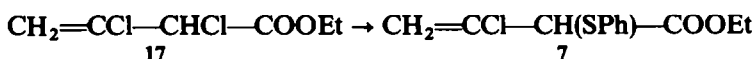
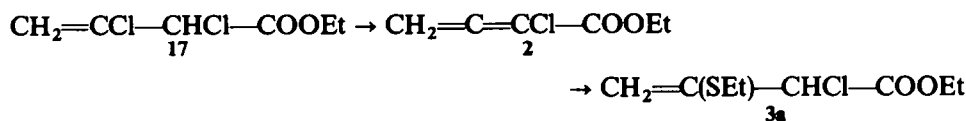


FIG. 2

(c) Réactions de EtS^- et 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 α 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 β :



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 K_2CO_3 en solution aqueuse.² 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 EtS^- sur le bromo-2 butyne-3 oate d'éthyle (**11**) et sur le bromo-2 butadienoate d'éthyle (**12**)

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

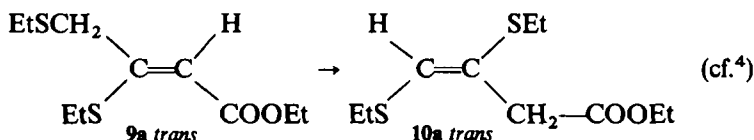
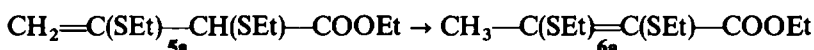
TABLEAU 3. ACTION DE EtSNa EN EXCÈS SUR LES ESTERS 11 ET 12

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

^a addition progressive de l'ester au nucléophile

^b 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'isomérise, en milieu basique, avec une grande facilité :

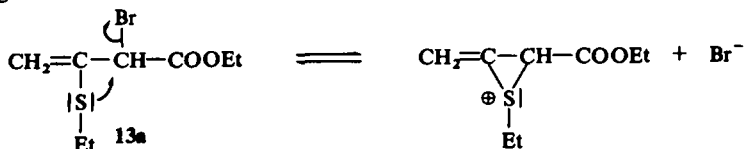


Dans le but de simplifier les résultats du Tableau 3, nous n'avons pas détaillé le degré d'isomérisation des produits primaires 15, 5a et 9a, qui dépend plus ou moins de circonstances indépendantes de la réaction elle-même, et notamment du délai entre l'élaboration du mélange réactionnel et son analyse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

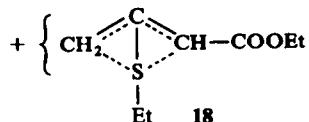
Le sulfure d'énol 15 se forme également à partir du bromo-2 butadiénoate d'éthyle (12), en quantités variables selon le mode opératoire, mais toujours inférieures à celles que l'on obtient à partir du bromure 11. Dans la mesure où il est possible de justifier cette différence de proportions, ce que nous 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'isomérise spontanément par aniotropie α → γ de l'atome de brome.² 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 auteurs⁸⁻¹⁰ admettent la possibilité, pour un thioéther α -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 :



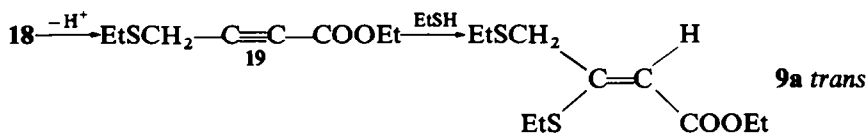
Ce complexe est vraisemblablement identique à celui qui serait formé par la fixation de EtS^+ sur le butadiénoate d'éthyle, réaction dont Mueller et Butler¹² citent des exemples voisins. Kharasch,¹¹ à qui on doit une étude approfondie de l'addition des halogénures de sulfényle sur les systèmes insaturés, considère que la formation du complexe intermédiaire est un processus réversible. Cet auteur constate d'autre part^{11a} que la présence d'un substituant attracteur d'électrons tel que COOEt exerce une influence défavorable sur l'addition de RS^+ , 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^+ et EtS^- , qui conduit au disulfure d'éthyle. On sait par ailleurs qu'en milieu nucléophile, le butadiénoate d'éthyle fixe très rapidement EtSH pour conduire à l'ester **15** :



On peut également envisager la stabilisation du cation (**18**) par perte d'un proton,^{11c} 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 crotoniques β,γ -bisubstitués, que la configuration *cis*,^{2,4} 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.⁶

Il est logique de penser que l'équilibre de dissociation $\mathbf{13a} \rightleftharpoons \mathbf{18} + \text{Br}^-$ 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 $\mathbf{11} \rightarrow \mathbf{12}$ 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**.

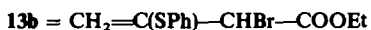
L'élimination d'halogénures de sulfényle n'a jamais, à notre connaissance, été signalée, bien que l'ensemble des travaux rappelés ci-dessus⁸⁻¹² permette d'en prévoir la possibilité. Un cas analogue, présenté par le bromo-2 éthylthio-3 crotonate d'éthyle, est actuellement en cours d'étude. Ce composé 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^- 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^- SUR LES ESTERS **11** ET **12**

Exp. N°	Ester	Rapport $\text{PhSNa}/\text{substrat}$	% 11	% 12	% 13b	% 14	% 6b	% 9b + 10b	non identifiés
17	11	0.7	15	—	—	25	10	10	40
18	11	1	—	—	—	—	100	—	—
19	12	0.2	—	50	12	—	—	18	20
20	12	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 phénylthio-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.

(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 CO_2 , on ajoute 20 ml d'eau, évapore l'éthanol sous vide, extrait à l'éther le résidu aqueux, sèche sur Na_2SO_4 et évapore l'éther.

TABLEAU 5. SPECTRES RMN ET IR DES ESTERS VINYLACÉTIQUES

N°	Structure	δ_a	δ_γ	$\delta_{\gamma'}$	$J_{a\gamma}$	$J_{a\gamma'}$	$J_{\gamma\gamma'}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
3a	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{SEt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CHCl-COOEt} \end{array}$	4.82	5.67	5.20	0.9	0	1	1750	1600
3b	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{SPh} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CHCl-COOEt} \end{array}$	4.77	5.85	5.44	0.9	0	0		
13b	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{SPh} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CHBr-COOEt} \end{array}$	5.02	6.24	5.75	1.1	0	2.3		
5a	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{SEt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CHSEt-COOEt} \end{array}$	3.92	5.53	5.01	0.8	0	0.6		
5b	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{SPh} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CHSPh-COOEt} \end{array}$	4.29	5.72	5.25	0.7	0	0		
7	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CHSPh-COOEt} \end{array}$	4.40	5.52	5.34	0.8	0	1.8	1740	1640

Les symboles γ et γ' désignent respectivement le proton en *cis* et le proton en *trans* du groupement ester. Les valeurs de δ sont données en millionièmes, les valeurs de J en Hertz, les fréquences IR en cm^{-1} .

Isolément 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 ($E_{11} = 154\text{--}155^\circ$) 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	δ_{CH_3}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
4a <i>cis</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COOEt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{EtS} \quad \text{Cl} \end{array}$	2.50	1700	1540
4a <i>trans</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{EtS} \quad \text{COOEt} \end{array}$	2.27	1700	1540
4b <i>cis</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COOEt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhS} \quad \text{Cl} \end{array}$	2.11	1700	1550
4b <i>trans</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhS} \quad \text{COOEt} \end{array}$	1.95	1700	1550
6a <i>cis</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COOEt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{EtS} \quad \text{SEt} \end{array}$	2.33	1720	1530
6a <i>trans</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{SEt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{EtS} \quad \text{COOEt} \end{array}$	2.28	1720	1585
6b <i>cis</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COOEt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhS} \quad \text{SPh} \end{array}$	2.13	1705	1540
6b <i>trans</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{SPh} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhS} \quad \text{COOEt} \end{array}$	2.13	1705	1590

Les valeurs de δ sont données en millionièmes, les fréquences IR en 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 composé 1, 2, 11 ou 17 conduit à un produit présentant en RMN un seul signal CH_3 crotonique. La présence de deux stéréoisomères se manifeste cependant par l'existence, en IR, de deux vibrations éthyléniques, l'une à 1540 cm^{-1} (*cis*), l'autre à 1590 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 micro-analyse un échantillon brut de 6b, purifié par un lavage alcalin du phénethylol 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)⁴, (15) et (16)⁶, 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 CH₃ en RMN est le plus déplacé vers les champs faibles, en corrélation avec de nombreux résultats analogues observés en série crotonique.^{1,4,6} D'autre part, la position relative des signaux CH₃ chez l'ester **4a cis** (2.50 ppm) et chez le chloro-2 éthoxy-3 crotonate d'éthyle de même configuration¹ (2.44 ppm) est conforme à celle que l'on peut attendre du remplacement de OEt par SEt.^{6,13}

Dans le cas des esters **6**, l'écart entre les signaux CH₃ 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*.¹⁴

BIBLIOGRAPHIE

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