

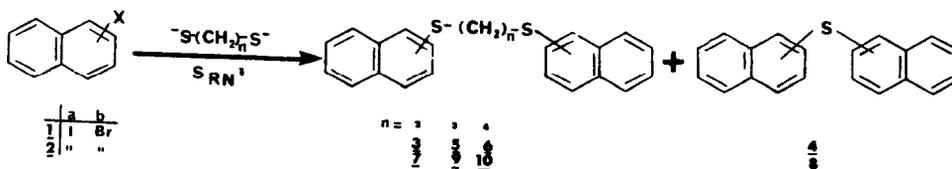
REACTIONS $S_{RN}1$: Partie n° 18. ACTION DE SULFANIONS DERIVES
 DE $HS(CH_2)_nSH$ VIS-A-VIS DES HALO-1 et -2 NAPHTALENES

René Beugelmans et Hélène Ginsburg*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.,
 91190 Gif-sur-Yvette, France

Summary. A double $S_{RN}1$ reaction was shown to occur between $HS(CH_2)_nSH$ and 1 or 2 halonaphtalene to give the corresponding double sulfides Napht₁₍₂₎-S-(CH₂)_n-S-Napht₁₍₂₎ (n = 2, 3, 4)

La réactivité des sulfanions RS^- en tant que nucléophiles vis-à-vis d'halogénures d'aryle ArX (Ar = benzène, naphthalène,^{2,3} pyridine⁴) varie selon qu'il s'agit de mercaptans aliphatiques ou aromatiques.²⁻⁵ La réactivité de dimercaptans $HS(CH_2)_nSH$ n'a, à notre connaissance, jamais encore été étudiée et nous rapportons ici nos résultats préliminaires. Les naphthalènes halogénés en position 1: Ar_1X (**1a**, X = I; **1b**, X = Br) ou en position 2: Ar_2X (**2a**, X = I; **2b**, X = Br) traités par $^-(CH_2)_nS^-$ dans les conditions de la réaction $S_{RN}1$ livrent les produits attendus **3**, **5**, **6**; **7**, **9**, **10** pour n = 2, 3, 4 respectivement.⁶ (Schéma). Le tableau indique que la réaction n'intervient pas à l'obscurité (exp. 2) et que I^- en position 1 ou 2 (exp. 1 et 6) est un meilleur groupe partant que Br^- (exp. 3 et 7), conformément au mécanisme $S_{RN}1$.⁷



Des quantités variables de naphthalène ont été obtenues à partir de **1a**, **b** et de **2a**, **b**, en accord avec la littérature concernant le comportement du naphthalène halogéné en position 1, traité par C_2H_5S ou $HOCH_2CH_2SH$ dans les conditions de la $S_{RN}1$.³ Toutefois, la formation des sulfures **4** ou **8** n'avait jamais été signalée dans des réactions mettant en jeu des substrats naphthaléniques, et par analogie avec le com-

portement des halobenzènes vis-à-vis des mercaptans aliphatiques,^{2,10} il faut admettre qu'un radical-anion simple $[\text{Ar}_{1(2)}\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-\text{Ar}_{1(2)}]^\ddagger$ ou double $[\text{Ar}_{1(2)}\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-\text{Ar}_{1(2)}]^{2\ddagger}$ précurseur de 3, 5, 6; 7, 9, 10 se fragmente pour livrer $\text{Ar}_{1(2)}\text{S}^-$

Cette fragmentation, qui est une étape de terminaison de la réaction de substitution nucléophile radicalaire en chaîne expliquerait à la fois les rendements modérés en produits attendus, et la formation de 4 ou 8 par une $\text{S}_{\text{RN}}1$ entre $\text{Ar}_{1(2)}\text{S}^-$ et Ar_1X ou Ar_2X . Des études mécanistiques complémentaires et des applications synthétiques de cette réaction originale seront effectuées au laboratoire dans le cadre de nos préoccupations générales concernant la $\text{S}_{\text{RN}}1$,¹¹ et plus particulièrement la réactivité des mercaptans.¹²

Exp. n°	ArX (1 mmol)	HS-(CH ₂) _n -SH (0,5 mmol)	Durée (min)	Produits Rdt % a)		
				Ar ₁ -S-(CH ₂) _n -S-Ar ₁	Ar ₁ SAr ₁	Naphtalène
1	<u>1a</u> Ar ₁ -I	n = 2	100 c)	<u>3</u> 50	<u>4</u> 18	17
2	-id-	-id-	d)	0	0	e)
3	<u>1b</u> Ar ₁ -Br	-id-	200 f)	50		e)
4	<u>1a</u> Ar ₁ -I	n = 3	60 c)	<u>5</u> 50	10	24
5	-id-	n = 4	180 c)	<u>6</u> 25	9	25
6	<u>2a</u> Ar ₂ -I	n = 2	120 c)	<u>7</u> 40	<u>8</u> 14	10
7	<u>2b</u> Ar ₂ -Br	-id-	120 f)	27	18	e)
8	<u>2a</u> Ar ₂ -I	n = 3	180 c)	<u>9</u> 13		e)
9	-id-	-id-	60 c)	27		10
10	-id-	n = 4	120 c)	<u>10</u> 39	14	e)

a) Calculé par pesée des produits 3-10 purifiés par chromatographie sur colonne ou en couche mince préparative; évalué par chromatographie en phase gazeuse pour le naphtalène; b) Sous argon dans NH₃ liq à -33°C (25 mL), sauf exp. n°9 (DMSO, t° ambiante); c) éclaircissement par lampe Hanau, HP 100 W; d) obscurité; e) Caractérisé mais Non dosé; f) Eclaircissement par lampe Hanovia HP 450 W.

Références

- Mémoire n° 17: R. Beugelmans, A. Lechevallier, D. Kiffer et P. Maillos, Tetrahedron Letters, sous presse.
- J.F. Bunnett et X. Creary, J.Org.Chem., 39, 3173 (1974).
- R.A. Rossi, R.H. de Rossi et A.F. Lopez, J.Am.Chem.Soc., 98, 1252 (1976).
- R. Beugelmans, M. Bois-Choussy et B. Boudet, Tetrahedron, 39, 4153 (1983).
- J.F. Bunnett et X. Creary, J.Org.Chem., 40, 3740 (1975).
- Les produits 3 (p.F. = 78-81°); 5 (p.F. = 67-68°); 6 (p.F. = 72-74°); 7 (p.F. = 131-133°); 9 (p.F. = 101-102°) et 10 (p.F. = 137-139°) possèdent des spectres (RMN masse) et des analyses centésimales en accord avec les structures proposées.
- J.F. Bunnett, Acc.Chem.Res., 11, 413 (1978).
- 4 p.F. = 107-109°; Lit. 106-107°, K.W. Rosenmund et H. Harms, Ber., 53, 2226 (1920).
- 8 p.F. = 152°; Lit. 151°, N.A. Lange, J.Am.Chem.Soc., 51, 2227 (1939)
- R.A. Rossi et R.H. de Rossi, "Aromatic Substitution by the $\text{S}_{\text{RN}}1$ Mechanism" A.C.S Monograph 158, Washington 1983. Les explications et discussions concernant cette question peuvent être trouvées dans les Chapitres 4, 6 et 9.
- R. Beugelmans, Bull.Soc.chim.Belge, 93, 547 (1984)
- R. Beugelmans et M. Bois-Choussy, Tetrahedron, 42, 1381 (1986).

(Received in France 27 October 1986)