

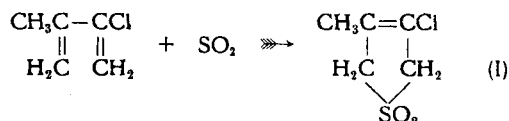
# RÉACTIVITÉ DU CHLORE DANS LE 1,1-DIOXO-3-CHLORO-4-MÉTHYL-THIACYCLOPENTÈNE-3

PAR

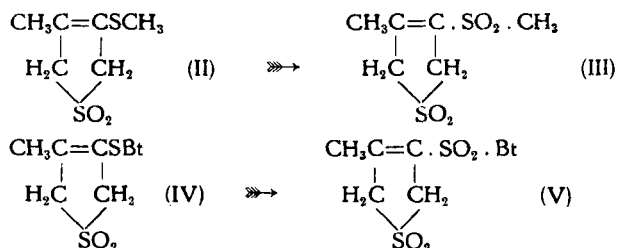
H. J. BACKER et S. VAN DER BAAN.

Le 3-chloroisoprène donne avec l'anhydride sulfureux une sulfone cyclique, dans laquelle le chlore est actif. En faisant réagir des mercaptides et du sulfure potassique, nous avons obtenu des thioéthers, et, par oxydation, leurs sulfones.

Les butadiènes fixent l'anhydride sulfureux en donnant des sulfones cycliques <sup>1)</sup>. Le 2-méthyl-3-chlorobutadiène (3-chloroisoprène), soumis à cette réaction générale, donne naissance au 1,1-dioxo-3-chloro-4-méthyl-thiacyclopentène-3:

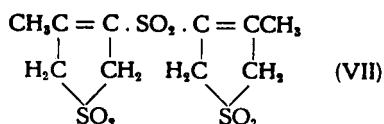
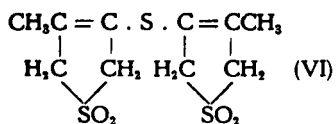


Bien que fixé à un atome de carbone portant une liaison double, le chlore agit facilement sur les mercaptides. Ainsi nous avons substitué le chlore par les groupes thiométhyl et thiotertiobutyl. Les produits nouveaux (II et IV) sont des thioéthers, qui, oxydés, donnent naissance à des disulfones (III, V):



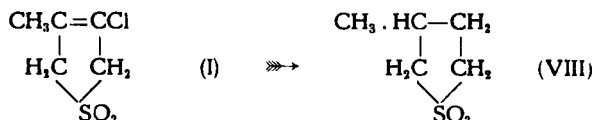
Enfin la réaction du sulfure potassique sur le composé de chlore a fourni un thioéther symétrique avec deux restes de la sulfone cyclique (VI). La fonction thioéther peut également être oxydée avec naissance d'une trisulfone symétrique (VII).

<sup>1)</sup> H. J. Backer et J. Strating, Rec. trav. chim. **53**, 525 (1934); **54**, 170 (1935).



Le méthylate et l'éthylate de sodium réagissant sur le composé chloré donnent des substances cristallisées, qui se transforment en produits polymérisés élastiques. L'acétate sodique, le xanthogénate potassique et la thiourée ne réagissent pas par chauffage avec une solution alcoolique du composé chloré.

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène en présence d'un catalyseur sur le composé chloré, le chlore est substitué par l'hydrogène et en même temps la double liaison est hydrogénée (VIII).



En n'appliquant que la quantité équimoléculaire d'hydrogène, on obtient le même produit, tandis que la moitié du composé chloré reste inaltérée.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. *Préparation du 1,1-dioxo-3-chloro-4-méthyl-thiacyclopentène-3.* On chauffe pendant 16 heures à 160° 51 g (0.5 mol.) du 2-méthyl-3-chloro-butadiène-1,3 (3-chlorisoprène), 0.5 g de pyrogallol et 32 g (0.5 mol.) d'anhydride sulfureux, dissous dans 110 cm<sup>3</sup> d'éther. Par refroidissement du mélange la sulfone se dépose en petites aiguilles.

Le 1,1-dioxo-3-chloro-4-méthyl-thiacyclopentène-3 cristallise dans l'eau en aiguilles fondant à 120—120.5°<sup>2</sup>). Chauffé à 145—147°, la sulfone se décompose en perdant l'anhydride sulfureux. On peut employer pour la préparation le chlorisoprène brut (dont la rectification provoque une perte notable) et on obtient ainsi un rendement de 34 g de sulfone soit de 40 %. Nous avons employé pour cette réaction l'éther ordinaire. Lorsqu'on prend l'éther anhydre, distillé en présence de sodium, le rendement est plus faible.

2. *Réaction du méthaneithiol.* On introduit du méthaneithiol dans une solution de 1.2 g (0.05 at.) de sodium dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et on y ajoute une solution concentrée de 8.3 g (0.05 mol.) du composé chloré (120—120.5°) dans l'alcool absolu. Après avoir fait bouillir le mélange pendant dix minutes, on élimine le chlorure sodique

<sup>2</sup>) L'analyse a été publiée, Rec. trav. chim. 53, 542 (1934); Voir aussi: J. Strating, Thèse Groningue 1934, p. 70.

par filtrage. Le produit se dépose par refroidissement de la solution. Le *1,1-dioxo-3-méthyl-4-méthylthio-thiacyclopentène-3* (formule II) cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fondant à 101°. Rendement 5.5 g soit 62 %.

Substance 0.1285 et 0.1494 g; BaSO<sub>4</sub> 0.3369 et 0.3913 g

Trouvé: S 36.01, 35.95

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (178.20). Calculé: „ 35.98.

Ce thioéther (101°), dissous dans l'alcool et additionné d'une solution alcoolique de chlorure mercurique en excès, donne un produit d'addition, peu soluble dans l'alcool: C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S · HgCl<sub>2</sub>.

*Oxydation du thioéther.* 2 g du thioéther (101°), dissous à chaud dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, sont chauffés pendant une heure au bain-marie avec 4 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée de 30 %. La sulfone cristallise; le rendement est presque quantitatif. Le *1,1-dioxo-3-méthyl-4-méthyl-sulfonyl-thiacyclopentène-3* (formule III) se dépose dans l'alcool et dans l'acide acétique en petites aiguilles fondant à 192.5° avec décomposition.

Substance 3.46 et 4.295 mg; CO<sub>2</sub> 4.35 et 5.42 mg; H<sub>2</sub>O 1.445 et 1.855 mg

Trouvé: C 34.29, 34.42; H 4.67, 4.83

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (210.20). Calculé: „ 34.20; „ 4.79.

3. *Réaction du triméthylméthanethiol.* On ajoute 4.5 g (0.05 mol.) du triméthylméthanethiol (mercaptan de tertiobutyle) à une solution de 1.2 g de sodium dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et on fait bouillir le mélange pendant dix minutes avec 8.3 g (0.05 mol.) du composé chloré (120—120.5°), dissous à chaud dans l'alcool absolu. La solution, filtrée et refroidie, donne un dépôt cristallisé. Le *1,1-dioxo-3-méthyl-4-tertibutylthio-thiacyclopentène-3* (formule IV) cristallise dans l'alcool en aiguilles longues, fondant à 74—75°. Rendement 8.4 g soit 76 %.

Substance 0.1918 et 0.1817 g; BaSO<sub>4</sub> 0.4078 et 0.3865 g

Trouvé: S 29.20, 29.22

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (220.24). Calculé: „ 29.11.

*Oxydation.* On chauffe 2 g de ce thioéther dissous à chaud dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique avec 4 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée de 30 %. Après une heure de chauffage au bain-marie, la solution est filtrée et refroidie. Rendement plus de 2 g, soit presque quantitatif. Le *1,1-dioxo-3-méthyl-4-tertibutylsulfonyl-thiacyclopentène-3* (formule V) cristallise en petites aiguilles fondant avec décomposition à 193°.

Substance 0.2297 et 0.1200 g; BaSO<sub>4</sub> 0.4235 et 0.2208 g

Trouvé: S 25.32, 25.27

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (252.24). Calculé: 25.42.

4. *Réaction du sulfure potassique.* On chauffe à l'ébullition pendant dix minutes 8.3 g (0.05 mol.) du composé chloré dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool et 0.025 mol. de sulfure potassique dissous dans le même volume d'alcool. La solution se colore en jaune. Filtrée et refroidie, elle donne 3.0 g de produit et après l'addition d'eau encore 1.8 g. Rendement 65 %.

Le *bis-[1,1-dioxo-3-méthyl-thiacyclopentène-3]-4-sulfure* (formule VI) se dépose dans l'alcool en feuillets luisants fondant à 163—164°.

Substance 0.2732 et 0.1772 g; BaSO<sub>4</sub> 0.6559 et 0.4280 g

Trouvé: S 32.97, 33.18

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (294.29). Calculé: .. 32.68.

*Oxydation.* Ce thioéther symétrique peut être oxydé par chauffage avec de l'eau oxygénée en milieu d'acide acétique. Le rendement est presque quantitatif. La *bis-[1,1-dioxo-3-méthyl-thiacyclopentène-3]-4-sulfone* (formule VII) cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles fondant à 192° avec décomposition.

Substance 0.0801 et 0.0762 g; BaSO<sub>4</sub> 0.1725 et 0.1640 g

Trouvé: S 29.58, 29.56

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (326.29). Calculé: .. 29.49.

Le sulfure acide de potassium n'agit pas à la température ambiante sur le composé chloré en solution alcoolique. Chauffé, le mélange donne un dépôt de chlorure potassique, en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Après un quart d'heure de chauffage, la solution filtrée et additionnée d'eau, donne un produit, qui, recristallisé dans l'alcool, se trouve être identique au sulfure (163—164°) que nous venons de décrire.

#### 5. Réduction et hydrogénation du composé chloré (C. C. Bolt).

a. *L'action d'une molécule d'hydrogène.* On peut appliquer l'hydrogène en présence de platine ou de palladium; le résultat est le même.

3.3 g (0.02 mol.) du 1,1-dioxo-3-chloro-4-méthyl-thiacyclopentène-3 (120—120.5°) sont dissous dans 75 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, additionnés de 2 g de noir de platine et traités par de l'hydrogène de pression atmosphérique. Après quatre heures le composé chloré a consommé une molécule d'hydrogène, sans qu'on n'observe un ralentissement de l'absorption. Après filtrage du platine, la distillation de l'acide acétique dans le vide abandonne un résidu demi-solide. La partie solide, essorée et recristallisée dans l'alcool, est le composé originel inaltéré (120—120.5°). La partie liquide distille à 101—102° sous une pression de

2 mm et cristallise par refroidissement à 0°. Ce produit est identique au 1,1-dioxo-3-méthylthiacyclopentane <sup>3)</sup> (formule VIII).

b. *L'action de deux molécules d'hydrogène.* En répétant l'expérience précédente, on introduit de l'hydrogène jusqu'à saturation. Après dix heures la solution a consommé deux molécules d'hydrogène. Distillée dans le vide, elle donne un liquide bouillant à 101—102° sous 2 mm. Point de fusion 0—1°. C'est également le 1,1-dioxo-3-méthylthiacyclopentane (VIII). Le rendement est presque quantitatif.

Groningue, Labor. de chimie organ. de l'Université.

(Reçu le 26 décembre 1936).

<sup>3)</sup> H. J. Backer et C. C. Bolt, Rec. trav. chim. **54**, 540 (1935).