

SYNTHESE DE SYSTEMES THIACYCLOHEXANIQUES ET THIACYCLOHEPTANIQUES PAR ADDITION RADICALAIRE
INTRAMOLECULAIRE DU RADICAL THIYLE

Jean-Marie Surzur, Michel-Pierre Crozet et Claude Dupuy

Laboratoire Associé au CNRS n° 126 - Université de Provence (Centre de St-Jérôme)

13 - MARSEILLE (13e)

(Received in France 26 April 1971; received in UK for publication 30 April 1971)

On sait que les thiols éthyléniques $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ ($n=2,3,4$) peuvent conduire à des composés thiacyclaniques à $n+2$ et $n+3$ chaînons⁽¹⁾. Dans des conditions où il se forme intermédiairement le radical thiyle, une étude préliminaire avait montré l'influence des conditions expérimentales sur les proportions des cycles^(1e).

Nous avons mené une étude plus complète de l'influence de ces conditions sur les proportions de cycles à 6 et 7 chaînons obtenus à partir des composés $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ (I).

Nous rappellerons toutefois que les composés (I) ($\text{X}=\text{NR}$) subissent dans les mêmes conditions une réaction tout à fait différente conduisant à des thiazolidines⁽²⁾. Par contre les composés (I) ($\text{X}=\text{O}, \text{CH}_2, \text{S}$) qui font l'objet de cette étude subissent la réaction d'addition intramoléculaire attendue (Schéma 1).

Deux faits marquants ressortent de l'examen du tableau 1. Le premier est l'influence remarquable de la température sur l'orientation de l'addition. En effet, si cette influence a déjà été constatée dans le cas de réaction d'additions intramoléculaires réversibles de radicaux carbonés⁽³⁾, elle ne conduit habituellement pas à une telle sélectivité de l'orientation dans un sens ou dans l'autre : on obtient par exemple pour $\text{X}=\text{CH}_2$ 90 % de cycle à 6 chaînons à 80° et 78 % de cycle à 7 chaînons à -65° (tableau 1). La deuxième remarque concerne la possibilité d'obtention de cycles à 7 chaînons rarement rencontrée dans les réactions d'addition intramoléculaires⁽¹⁾. La proportion de cycle à 7 chaînons est liée à la nature de X (tableau 1) mais elle est de toutes façons d'autant plus importante que la température est plus basse (tableau 1) et que la concentration en thiol (I) est plus élevée (tableau 2), ce qui permet de considérer cette méthode comme une méthode préparative de composés du type thiacycloheptanique ou thiacyclohexanique en jouant sur ces deux facteurs.

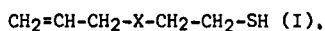
Les thiols (I) sont en effet facilement préparés par la séquence classique alcool, bromu-

re, sel de thiourium, hydrolyse à 40°C par une solution d'ammoniaque concentrée puis distillation sous pression réduite en présence d'hydroquinone et en atmosphère d'azote.

Une solution environ 0,15 molaire du thiol (I) (environ 5 g dans 250 cm³) dans un solvant transparent (cyclohexane ou hexane) parcourue par un léger courant d'azote est irradiée par une lampe Hanau Q 81. La réaction est suivie par C.P.V. Après disparition du thiol (10-20 heures), on distille le solvant puis les produits réactionnels sous pression réduite, sépare les produits cycliques par C.P.V. préparative et détermine leur structure par analyse spectrale. Dans les tableaux sont indiqués le rendement global (calculé sur le distillat par rapport au thiol (I)) et les proportions des cycles mesurées par C.P.V. du distillat.

Tableau 1

Influence de la nature de X et de la température sur la cyclisation des thiols



X	Solvant	Température	P ₁ (%) (6 chaînons)	P ₂ (%) (7 chaînons)	P ₁ + P ₂ (Rdt. %)
O	cyclohexane	80°C	85	15	44
	hexane	-65°C	42	58	47
CH ₂	cyclohexane	80°C	90	10	60
	hexane	5°C	68	32	45
	hexane	-65°C	22	78	62
S	cyclohexane	80°C	67	33	43
	cyclohexane	40°C	62	38	46
	hexane	25°C	59	41	48
	hexane	-65°C	12	88	45

Tableau 2

Influence de la concentration en thiol (I) (X=S) (solvant : hexane, température : 20°C)

Concentration (mole.l ⁻¹)	1,44	0,36	0,18	0,09	0,06
P ₁ (%) (6 chaînons)	33	46	52	57	58
P ₂ (%) (7 chaînons)	67	54	48	43	42

Ces divers résultats sont interprétables par le schéma 1.

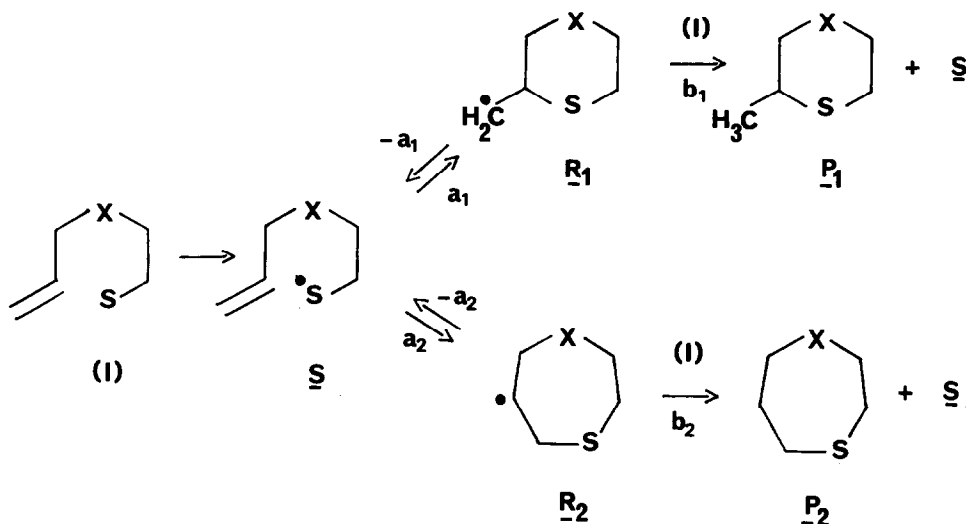


Schéma 1

La réversibilité de la réaction d'addition du radical thiyle sur les oléfines est généralement observée dans le cas des réactions intermoléculaires⁽⁴⁾ et sera démontrée dans la publication suivante⁽⁵⁾ dans le cas des réactions d'additions intramoléculaires. Il a également été démontré que le rôle de la réversibilité sur les réactions intermoléculaires pouvait être apparemment diminué soit par abaissement de la température soit par augmentation de la concentration en thiol^(4a).

Nous montrerons⁽⁵⁾ qu'à 80°C les réactions (a) sont totalement réversibles et que la forte proportion de \underline{P}_1 (tableau 1) est due au fait que \underline{R}_1 est plus stable que \underline{R}_2 à cette température et non au fait que la réaction de transfert (b_1) à partir du radical primaire \underline{R}_1 est supérieure à (b_2). La forte proportion de \underline{P}_2 à -65°C peut être due à ce que \underline{R}_2 se forme alors préférentiellement sous contrôle cinétique et conduise par une étape de transfert rapide à \underline{P}_2 . Toutefois nous montrerons⁽⁵⁾ que même à cette température le rôle de la réversibilité ne peut être négligé de sorte qu'il ne peut être exclu que la variation des proportions entre \underline{P}_1 et \underline{P}_2 avec la température soit également liée à une modification de la constante d'équilibre en-

tre R_1 et R_2 . Enfin, à une température donnée si on augmente la concentration en thiol (I), on augmente la vitesse de la réaction bimoléculaire de transfert (b) par rapport à la vitesse d'ouverture (-a), favorisant ainsi le produit P_2 formé sous contrôle cinétique. Ce dernier résultat démontre de plus que lors d'addition radicalaire intramoléculaire de thiols qui sont de très bons agents de transfert, ce sont effectivement eux plutôt que le solvant hydrocarboné⁽⁶⁾ qui interviennent dans les réactions de transfert (b).

Références

- (1)(a) H. Kwart et E.R. Evans - J. Org. Chem., 1966, 31, 413.
- (b) N.P. Volynskii, G.D. Gal'Pern et A.B. Urin - Khim. Geterosikl. Soeding, 1967, 1031.
- (c) Y. Makisumi et A. Murabayashi - Tetrahedron Letters, 1969, 2453.
- (d) K. Takabe, K. Katagiri et J. Tanaka - Tetrahedron Letters, 1970, 4805.
- (e) J-M Surzur, M-P Crozet et C. Dupuy - Compt. Rend. Ac. Sc., 1967, (C) 264, 610 et Réf. citées.
- (2) J-M Surzur et M-P Crozet - Compt. Rend. Ac. Sc., 1969, (C), 268, 2109.
- (3) M. Julia et M. Maumy - Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 2427.
- (4)(a) K. Griesbaum - Angew. Chem. Int. Ed., 1970, 9, 273 et réf. citées.
- (b) E.S. Huyser et R.M. Kellogg - J. Org. Chem., 1965, 30, 2867.
- (c) L.H. Gale - J. Org. Chem., 1969, 34, 81.
- (d) D.M. Graham et J.F. Soltys - Can. J. Chem., 1970, 48, 2173.
- (5) M-P Crozet, J-M Surzur et C. Dupuy - Publication suivante.
- (6) M. Julia et P. Dostert - Compt. Rend. Ac. Sc., 1964, 259, 2872.