

REVERSIBILITE DE L'ADDITION INTRAMOLECULAIRE DU RADICAL THIYLE

Michel-Pierre Crozet, Jean-Marie Surzur 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)

Nous avons décrit dans le mémoire précédent⁽¹⁾ l'influence remarquable de la température sur l'orientation des cyclisations radicalaires des thiols éthyléniques $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ (I) ($\text{X}=\text{O}, \text{CH}_2, \text{S}$).

Nous avons admis, sur la base des résultats généraux obtenus lors de l'étude des réactions d'addition intermoléculaires du radical thiyle⁽²⁾ que cette influence était liée au rôle plus ou moins important que pouvait jouer la réversibilité de l'étape d'addition. Toutefois il a été démontré dans le cas des réactions intermoléculaires que le rôle de la réversibilité pouvait être très différent suivant la nature des réactifs⁽³⁾. Il semblait donc nécessaire de démontrer l'intervention de la réversibilité de l'addition dans le cas des réactions intramoléculaires, d'autant plus que cette hypothèse nous a conduit à admettre dans le cas considéré, qu'un radical primaire était "thermodynamiquement plus stable" qu'un radical secondaire.

Nous avons soumis à l'irradiation ultraviolette dans les mêmes conditions que précédemment⁽¹⁾ (concentration environ $0,15 \text{ mole l}^{-1}$) les thiols $\text{R}_1\text{CH}=\text{CH}-\text{CHR}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$, A ($\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_3$) et B ($\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{H}$), puisque chacun de ces composés devrait conduire à la même proportion de cycles à 6 chaînons P₁ (et P₃) et 7 chaînons P₂ dans le cas d'une réaction entièrement contrôlée thermodynamiquement (schéma 1). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1

Thiol	Solvant	Température	P ₁ (%) (6 chaînons)	P ₂ (%) (7 chaînons)	P ₁ + P ₂ (Rdt. %)
A	cyclohexane	80°C	95	3	47
B	cyclohexane	80°C	95	3	46
A	hexane	-65°C	22	76	61
B	hexane	-65°C	50	50	52

Ces résultats sont interprétables par le schéma réactionnel suivant (schéma 1, R=CH₃)

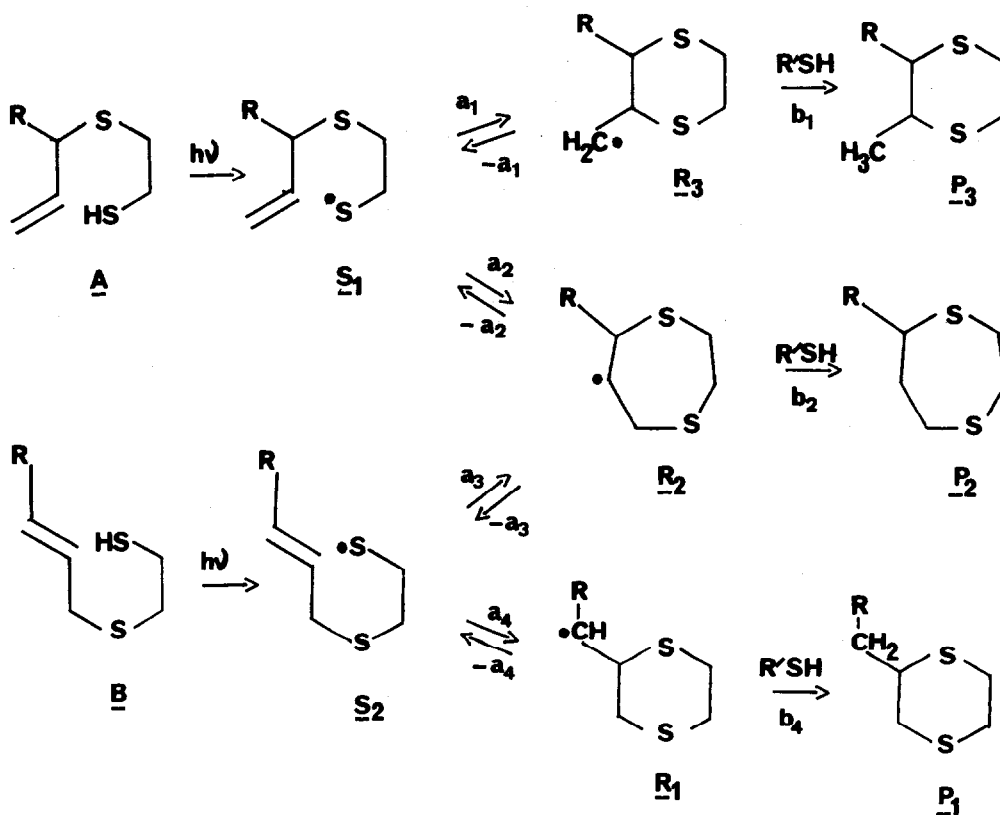


Schéma 1

Les résultats obtenus à 80°C démontrent qu'à cette température les réactions (a) sont effectivement totalement réversibles puisqu'on obtient les mêmes proportions de \underline{P}_1 (95 %) et \underline{P}_2 (3 %) en partant de \underline{A} ou \underline{B} ($R = \text{CH}_3$).

Précédemment⁽¹⁾ en partant de \underline{B} ($R = \text{H}$) on obtenait à 80°C seulement 67 % de \underline{P}_1 ($R = \text{H}$) par l'intermédiaire du radical primaire \underline{R}_1 ($R = \text{H}$) et il n'était pas possible d'écarter le fait que l'augmentation de la proportion de \underline{P}_1 avec la température soit alors liée à une plus grande vitesse de transfert (b_4) à partir d'un radical primaire \underline{R}_1 ($R = \text{H}$) comparée à (b_2) à partir d'un radical secondaire \underline{R}_2 ($R = \text{H}$). Cette possibilité semble maintenant pouvoir être écartée définitivement puisqu'elle devrait conduire à une diminution de la proportion de \underline{P}_1 dans le cas où \underline{R}_1 ($R = \text{CH}_3$) est secondaire au lieu de l'augmentation observée (95 % de \underline{P}_1). L'origine de ce résultat est par contre en accord avec une équilibration thermodynamique des radicaux \underline{R}_1 et \underline{R}_2 conduisant à une proportion plus grande de \underline{R}_1 même lorsque celui-ci est primaire ($R = \text{H}$) mais étant encore augmentée lorsque \underline{R}_1 est secondaire ($R = \text{CH}_3$).

En diminuant la température on diminue les vitesses des réactions (-a) par rapport aux réactions de transfert (b) de sorte qu'on augmente comme précédemment⁽¹⁾ la proportion de cycle à 7 chaînons \underline{P}_2 par contrôle essentiellement cinétique des réactions (a). Toutefois le fait que même à -65°C on obtienne à partir de \underline{A} ($R = \text{CH}_3$) une proportion non négligeable (22 %) du composé transposé \underline{P}_1 ($R = \text{CH}_3$) démontre que même à cette température le rôle de la réversibilité ne peut être négligé au contraire des résultats obtenus dans les réactions intermoléculaires⁽²⁾.

Dans aucun cas il n'a été possible de mettre en évidence le composé \underline{P}_3 . Ce résultat est facilement explicable à 80°C où la réversibilité des réactions d'addition est totale et doit par conséquent conduire préférentiellement au radical \underline{R}_1 secondaire ($R = \text{CH}_3$) plutôt qu'à \underline{R}_3 primaire et ce par l'intermédiaire de l'oléfine \underline{S}_2 plus stable que \underline{S}_1 .

Le fait qu'à -65°C on n'ait pu mettre en évidence du composé \underline{P}_3 ($R = \text{CH}_3$) à partir de \underline{A} , alors que pour $R = \text{H}$, on obtenait 12 % de \underline{P}_3 et 88 % de \underline{P}_2 met en évidence l'influence défavorable du groupement méthyle sur la formation de \underline{R}_3 à partir de \underline{S}_1 , sans qu'il soit encore possible de conclure si cette influence se fait sentir par un ralentissement de (a_1) où une accélération de ($-a_1$).

Rüchardt⁽⁴⁾ a récemment passé en revue le problème de la notion de la stabilité des ra-

dicaux et de ses relations avec les hypothèses couramment admises concernant la sélectivité des réactions radicalaires. Il insiste en particulier sur la faiblesse de ces hypothèses mais aussi sur la difficulté de trouver des modèles d'étude. Le but initial de cette étude qui était de démontrer l'intervention et le rôle de la réversibilité dans les réactions d'addition intramoléculaires des radicaux thiyles, ayant été atteint, nous pensons approfondir l'étude qui a été ébauchée de ces modèles. Ceux-ci utilisant en effet au départ la même oléfine pourront peut être apporter une contribution intéressante à cette notion de stabilité.

Références

- (1) J-M Surzur, M-P Crozet et C. Dupuy - Publication précédente
 - (2) K. Griesbaum - Angew. Chem., Int. Ed., 1970, 9, 287 et réf. citées.
 - (3)(a) E.S. Huyser, H. Benson et H.J. Sinnige - J. Org. Chem., 1967, 32, 622.
(b) L.H. Gale - J. Org. Chem., 1969, 34, 81.
 - (4) C. Rüchardt - Angew. Chem. Int. Ed., 1970, 9, 830 et réf. citées.
-