

SYNTHESE DE SYSTEMES THIA-BICYCLO(2,2,2) ET (3,2,1) OCTANE PAR ADDITION INTRAMOLECULAIRE  
DU RADICAL THIYLE

J.-M. Surzur, R. Nougier, M.P. Crozet et C. 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)

Plusieurs travaux récents<sup>(1,5)</sup> soulignent le peu d'exemples connus de composés thiabicycliques malgré l'intérêt que peuvent présenter de tels composés<sup>(6,8)</sup>.

Nous décrivons ici, le premier exemple, à notre connaissance, de synthèse de systèmes thiabicyclo(3,2,1) et (2,2,2) octane  $\underline{3}$  (X = S, R = CH<sub>3</sub>) et  $\underline{4}$  (X = S, R = H, R = CH<sub>3</sub>), comme exemple d'application des réactions d'addition radicalaires intramoléculaires.

Il est à noter que le système  $\underline{4}$  bien que très connu en série purement carbonée (X = CH<sub>2</sub>) et en série azotée (X = N-R) n'a été que très récemment décrit en série oxygénée<sup>(9,10)</sup>.

Les composés  $\underline{1}$  (Eb<sub>2</sub> = 47°C, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,5137 ; I.R. = 3020, 2560, 1640, 705, 650 cm<sup>-1</sup>) et  $\underline{2}$  (Eb<sub>0,1</sub> = 35°C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5152 ; I.R. = 3010, 2550, 1640, 705 cm<sup>-1</sup>) ont été préparés par réaction de Diels et Alder entre le butadiène ou l'isoprène et l'acrylate d'éthyle, réduction en alcool, passage au bromure, puis au sel de thiourium et hydrolyse de ce dernier.

Le thiol éthylénique obtenu par distillation est dissous dans le pentane (5 g dans 150 cm<sup>3</sup>) puis ajouté en 8 heures à 300 cm<sup>3</sup> de pentane à reflux irradié par une lampe plongeante Hanau Q 81, l'irradiation est poursuivie 20 heures, jusqu'à disparition du thiol.

Après évaporation du solvant le résidu solide obtenu par irradiation de  $\underline{1}$  est purifié par sublimation pour fournir 3,5 g (70 %) d'un produit unique blanc cristallisé  $\underline{4}$  (X = S, R = H) (F = 155-157°C).

I.R. :  $\text{CCl}_4 = 705 \text{ cm}^{-1}$ , R.M.N. (100 MHz)  $\delta$  (ppm) 1,5 (4 H, m), 1,85 (4 H,m) 2,5-3 (3 H,m), 3,45 (1 H, s large).

S.M. réalisé sur  $\underline{4}$  ( $X = \text{S}^+ \text{CH}_3 \text{I}^-$ ) 143,008847, M-S. = 111,1163  $\text{C}_8\text{H}_{15} = 111,1173$ .

Le résidu liquide obtenu par irradiation de  $\underline{2}$  fournit par distillation (69 %), deux produits isolés par C.P.V. (Carbowax 20 M, 175°C)  $\underline{3}$  ( $X = \text{S}$ ,  $R = \text{CH}_3$ ) 75 % et  $\underline{4}$  ( $X = \text{S}$ ,  $R = \text{CH}_3$ ) 25 %.

$\underline{3}$  R.M.N. (100 MHz)  $\delta$  (ppm), 0,8 (3 H, d.  $j = 6$ ), 1,5-2 (7 H,m) 2,4-2,95 (3 H, m) 3,15 (1 H, s large).

$\underline{4}$  R.M.N. (100 MHz)  $\delta$  (ppm) 1,4-1,85 (8 H,m) 1,36 (3 H,s) 2,55-3,2 (3 H,m).

Ces résultats peuvent sembler à priori surprenants, comparés aux résultats obtenus lors de l'addition intramoléculaire de radicaux alcoxy et amino obtenus à partir des nitrites<sup>(11)</sup> et chloramines<sup>(12)</sup> de structures analogues à  $\underline{1}$  et  $\underline{2}$  qui conduisent exclusivement aux composés de structure bicyclique (3,2,1).

L'origine de ces différences de sélectivité doit être recherchée dans le contrôle cinétique de la réaction dans le cas des radicaux alcoxy et amino et dans la réversibilité de l'étape d'addition des radicaux thiyles sur la double liaison à la température utilisée<sup>(13)</sup> (schéma 1).

L'orientation univoque (100 %) vers la formation de  $\underline{4}$  ( $X = \text{S}$ ,  $R = \text{H}$ ) à partir de  $\underline{1}$ , que nous n'avons pas observée en série monocyclique<sup>(14)</sup> peut être liée à une moins bonne stabilité du radical  $\underline{3}'$  ( $R = \text{H}$ ), vis-à-vis de la réaction inverse d'ouverture, en raison du parallélisme de l'orbitale décrivant le radical et de la liaison C-S qui vient de se former<sup>(15)</sup>.

Dans le cas où  $R = \text{CH}_3$ , l'orientation de la réaction est inversée. On obtient alors une proportion plus grande (75 %) du composé  $\underline{3}$  ( $R = \text{CH}_3$ ) résultant du radical  $\underline{3}'$  tertiaire, que du composé  $\underline{4}$  (25 %) résultant du radical  $\underline{4}'$  secondaire.

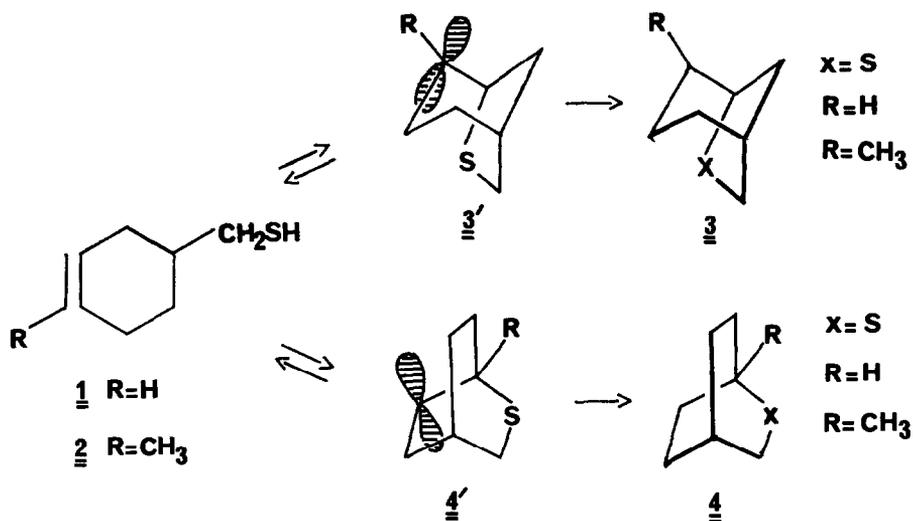


Schéma 1

## Références

- (1) E.J. Corey et E. Block - J. Org. Chem., 1966, 31, 1663.
- (2) F. Lautenschlager - J. Org. Chem., 1966, 31, 1821 et 1968, 33, 2627.
- (3) E.D. Weil, K.J. Smith et R.J. Gruber - J. Org. Chem., 1966, 31, 1669.
- (4) I. Tabushi, Y. Tamaru et Z.I. Yoshida - Tetrahedron Letters, 1970, 33, 2931.
- (5) C.R. Johnson, J.E. Keiser et J.C. Sharp - J. Org. Chem., 1969, 34, 860 et réf. citées.
- (6) L.A. Paquette et R.W. Keiser - J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 3870.
- (7) E.J. Corey et E. Block - J. Org. Chem., 1969, 34, 1233 et réf. citées.
- (8) C.R. Johnson, H. Diefenbach, J.E. Keiser et J.C. Sharp - Tetrahedron, 1969, 25, 5649.
- (9) T.A. Giudici et T.C. Bruice - J. Org. Chem., 1970, 35, 2386.
- (10) W. Schneider et D. Lehmann - Tetrahedron Letters, 1970, 49, 4281.
- (11) J-M Surzur, M.P. Bertrand et R. Nougier - Tetrahedron Letters, 1969, 48, 4197.
- (12) J-M Surzur, L. Stella et R. Nougier - Tetrahedron Letters, 1971.

- (13) M.P. Crozet, J-M Surzur et C. Dupuy - précédente publication.
- (14) J-M Surzur, M.P. Crozet et C. Dupuy - Compt. Rend. Ac. Sc. Paris, 1967 (C) 264, 610.
- (15) N.A. Le Bel, R.F. Czaja et A. De Boer - J. Org. Chem., 1969, 34, 3112.
-