

SYNTHÈSE DE THIÉTANES PAR CYCLOADDITION DU QUADRICYCLANE AVEC DES LIAISONS THIOCARBONYLES

G. JENNER^o et M. PAPADOPOULOS^{oo}

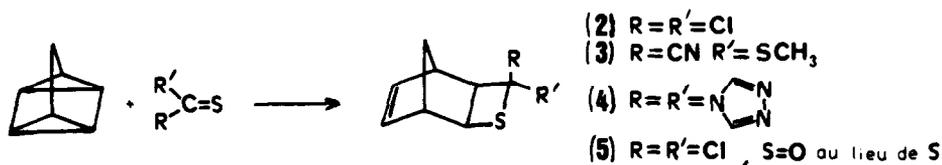
^oLaboratoire de Piézochimie Organique, ENSCS,
 Université Louis Pasteur, 1 rue Blaise Pascal, 67008 STRASBOURG, France

^{oo}Université de Genève, Département de Chimie Organique,
 30 quai Ernest Ansermet, 1211 GENEVE 4, Suisse

Annelated thietans are synthesized by cycloaddition of quadricyclane with an appropriate thiocarbonyl derivative. With carbon disulfide, mono- and bisadducts are formed depending on concentration, temperature and pressure conditions.

Le quadricyclane **1** réagit en particulier avec les composés à liaison¹ C=C, C≡C, N=N et même, quoique plus difficilement², C=O. Dans ce dernier cas, on obtient des oxétanes d'une grande stabilité^{2,3}.

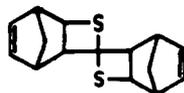
Les composés à liaison C=S pourraient, par analogie, donner des thiétanes, espèces rares, dont les méthodes de préparation ont été revues récemment⁴. Nous montrons ici que c'est bien le cas⁵ avec le thiophosgène, le cyanodithioformiate de méthyle, le thiocarbonyl-1,1-bis(triazole-1,2,4), la dichlorosulfine et même avec le sulfure de carbone qui conduisent aux adduits respectifs **2** à **6**. L'addition du composé thiocarbonylé (à l'exclusion de CS₂) à une solution de **1** dans CH₂Cl₂ ou l'éther de pétrole à une température comprise entre -78° et 0°C conduit (durée de quelques minutes à quelques heures selon le cas) à un thiétane isolé avec un rendement quasi-quantitatif. Tous les adduits sont des huiles plus ou moins stables dont les spectres de RMN⁶, IR et de masse confirment la structure⁷ ci-dessous :



Sous haute pression (1000 MPa), CS₂ peut s'additionner à certaines oléfines tendues pour conduire à des bisadduits à structure inhabituelle⁸. Lorsqu'on oppose **1** à CS₂, sous très haute pression (900 MPa, 25°C), on observe la formation d'un produit **6** qui est le thiétane attendu. Avec un large excès de **1**, il se forme un deuxième composé **7a**. A pression atmosphérique à 100°C, outre **6**, **7a** et des produits mineurs, il apparaît un troisième composé **7b** (tableau). Les spectres de masse indiquent que **7a** et **7b** sont des bisadduits (2 molécules de **1** pour une molécule de CS₂). Les spectres IR, de RMN et de masse des trois produits montrent une grande similitude suggérant des structures voisines. **7a** et **7b** seraient formés par réaction de **6** avec un excès de **1** pour donner des adduits spiranniques comme ceux signalés récemment⁹:



(6)



(7a) (7b)

TABLEAU
Réaction entre **1** et CS₂ (durée : 24 heures)

1 mmoles	CS ₂ mmoles	P (MPa)	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
					6	7a	7b
0,8	41,4	0,1	25	0	-	-	-
0,8	41,4	900	25	20	100	-	-
2,0	0,5 *	900	25	25	89	11	-
0,8	41,4	0,1	100	55	47	49	4
2,0	0,5 *	0,1	100	63	33	50	17

* en solution dans CH₂Cl₂

En conclusion, le quadricyclane réagit facilement avec les liaisons thiocarbonyles pour conduire à des thiétanes. Même avec le sulfure de carbone, molécule pourtant peu réactive, on obtient des mono- et des dithiétanes. A titre de comparaison, le norbornadiène (isomère de valence de **1**) donne un polymère en présence de thiophosgène, tandis qu'il reste inactif vis-à-vis de CS₂, dans nos conditions de pression (900 MPa) et de température (25°C)

Remerciements

Les auteurs adressent leurs plus vifs remerciements à R. JOST pour l'enregistrement de plusieurs spectres de RMN et à G. TSOUPRAS pour la séparation des adduits par HPLC.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) C.D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4273 (1966); H. PRINZBACH, *Pure Appl. Chem.*, **16**, 17 (1968).
- 2) M. PAPADOPOULOS, R. JOST et G. JENNER, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 221 (1983).
- 3) W.J. MIDDLETON, *J. Org. Chem.*, **30**, 1390 (1965).
- 4) E. VEDEJS et G.A. KRAFFT, *Tetrahedron*, **38**, 2857 (1982).
- 5) La préparation des composés thiocarbonylés est décrite par :
H.E. SIMMONS, D.C. BLOMSTROM et R.D. VEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4756 (1962); C. LARSEN K. STELIOU et D.N. HARPP, *J. Org. Chem.*, **43**, 337 (1978); B. ZWANENBURG, L. THIJIS et J. STRATING, *Tetrahedron Lett.*, 4461 (1969).
- 6) La structure exo est prouvée par les valeurs des déplacements chimiques des deux protons du pont méthylène : H. D. MARTIN, R. IDEN, D. SCHEMZOW et L.M. JACKMAN, *Org. Mag. Res.*, **14**, 192 (1980).
- 7) Données spectroscopiques disponibles sur demande.
- 8) H. PLIENINGER et C.C. HEUCK, *Tetrahedron*, **28**, 73 (1972).
- 9) D. OBRECHT, R. PREWO, J.H. BIERI et H. HEIMGÄRTNER, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1825 (1982).

(Received in France 4 July 1984)