

## OUVERTURE ACIDE DE BIS-(ALKYLTHIO)-2,2 CYCLOPROPANOLS UNE NOUVELLE METHODE D'HOMOLOGATION ET D'EXTENSION DE CYCLE

P. BESLIN et J. VIALLE\*

Laboratoire de chimie des composés thioorganiques, ERA 391, Université de Caen, 14032 Caen, France

(Received in France 9 July 1979)

**Abstract**—Solvolysis of 2,2-bis(alkylthio) cyclopropanols by aqueous trifluoroacetic acid occurs easily to yield conjugated  $\alpha$ -(alkylthio)-enone and/or  $\beta$ -oxo-S alkylthioesters. The formation of the former most probably involves a disrotary ring opening concerted with the departure of the alkylthio group *trans* to hydroxyl, or, alternatively with monocyclic compounds, a 1,2-migration of the same alkylthio group synchronous with OH departure and cleavage. A nucleophilic substitution at the thioacetal centre followed by oxidative opening of the intermediate cyclopropanediol accounts for the formation of the latter. In 70% aqueous perchloric acid the formation of enones is favoured.

L'un d'entre nous a décrit récemment la préparation de bis-(alkylthio)-2,2 cyclopropanols I par réaction d'un  $\beta$ -oxo dithioester obtenu selon Réf. 1 avec un organomagnésien; un mécanisme de cis-homo-addition 1,4-thiophile rend compte de leur stéréochimie.<sup>2</sup> L'objet de ce travail est d'étudier leur comportement en milieu acide. On trouve en effet dans la littérature des informations sur la réactivité, dans ces conditions, de cyclopropanols<sup>3</sup> ou de dithioacétals de cyclopropanones<sup>4</sup> mais celle des composés présentant simultanément ces deux fonctions n'a pas été examinée.

Sept composés I (1 à 7) sont traités par un mélange acide trifluoroacétique-eau (10/1) sous courant d'azote et à température ambiante<sup>4</sup> jusqu'à disparition totale du produit de départ. Le mélange réactionnel est analysé par spectroscopie IR, RMN du proton et chromatographie liquide et gazeuse; les produits formés sont purifiés par chromatographie liquide et gazeuse. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Dans tous les cas, il y a ouverture du cyclopropane.

Les  $\alpha$ -alkylthioénones II et III résultent d'une rupture du cycle entre les carbones 1 et 3; la formation des  $\beta$ -oxothioesters IV et V implique une ouverture entre les carbones 1 et 2 et une oxydation. L'attaque du réactif électrophile peut avoir lieu sur un soufre (voie a). Elle conduit alors au cyclopropylcation VI ou VII qui est stabilisé par la présence d'un groupe alkylthio en  $\alpha$  de la charge;<sup>5</sup> elle peut également se faire sur l'oxygène (voie b) conduisant au cyclopropylcation VIII.

La formation de ce dernier est impossible lorsque R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> constituent un cycle (composés 1, 2, 3); pour les deux premiers on observe la formation pratiquement exclusive des cétones II et III avec une stéréospécificité marquée en faveur de III. Ce résultat est bien expliqué par une ouverture disrotatoire du cation cyclopropyle VII assistant le départ du groupe SR<sub>1</sub>.<sup>6</sup> Le résultat est très net avec 1 qui conduit à l'éthylthio-2 naphтол-1 8 (96%). Il l'est moins avec 2 (13% de 10 et 87% de 11); on peut expliquer la formation de 10 par ionisation initiale en cation du type VI suivie d'une ouverture non concertée. La stéréospécificité disparaît pratiquement avec 3 pour lequel il n'y a plus assistance au départ du groupe alkylthio. On note également une nouvelle orientation de la réaction conduisant à 14 (41%) et 15 (30%). La présence du cycle à 6 carbones ne favorise plus l'ouverture électrocyclique du cyclopropylcation VI ou VII relativement stable qui peut par substitution conduire à un cyclopropanediol. La littérature indique que les composés de ce type, disubstitués sur le carbone 3 IX ou X n'ont jamais pu être isolés, mais qu'ils sont oxydés, peut être au cours de l'extraction en dérivés  $\beta$ -dicarbonylés (IV ou V).<sup>7</sup>

Le même schéma est applicable au composés monocycliques 4 à 7 pour lesquels ce mode d'ouverture, non stéréospécifique est également important.

Il permet également de comprendre la formation de 9 (4%). La stéréospécificité observée dans ce cas est compréhensible car le départ du groupe SR<sub>1</sub> (SCH<sub>3</sub>) très

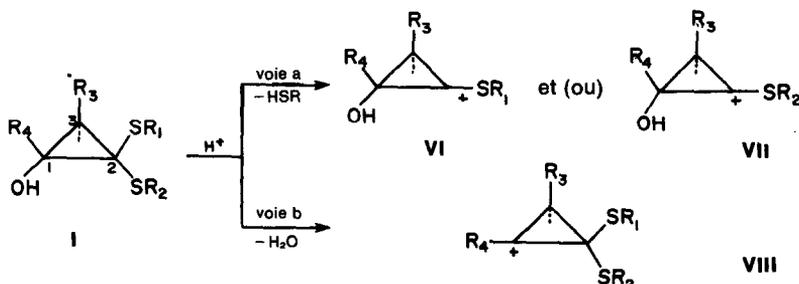
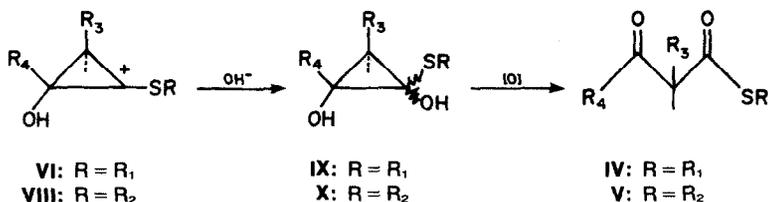


Tableau 1. Solvolyse des bis (alkylthio)-2,2 cyclopropanols. Composition du mélange (%) avec l'acide trifluoroacétique et [%] avec l'acide perchlorique

<u>1</u>			<u>8</u> (96) (a)	<u>9</u> (4)	
<u>2</u>		<u>10</u> (13)	<u>11</u> (87)		
<u>3</u>		<u>12</u> (12)	<u>13</u> (17)	<u>14</u> (41)	<u>15</u> (30)
<u>4</u>		<u>24</u> (0) [18]	<u>22</u> (0) [70]	<u>16</u> (45) [8]	<u>18</u> (35) <sup>(b)</sup> [4]
<u>5</u>			<u>20</u> (60)	<u>18</u> (30)	<u>21</u> (10)
<u>6</u>		<u>20</u> (2)	<u>22</u> (13)	<u>27</u> (41)	<u>18</u> (44)
<u>7</u>			<u>22</u> (0) [70]	<u>18</u> (85) <sup>(c)</sup> [30]	

a) obtenue sous sa forme phénolique : éthylthio-2 méthyl-3 naphтол-1 ; b) les autres produits sont  $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{SCH}_3$ , 17 (8 %) et  $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{SC}_2\text{H}_5$ , 19 (11 %) ;  
c) l'autre produit est  $(\text{CH}_3)_2-\text{C}-(\text{SC}_2\text{H}_5)-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{SC}_2\text{H}_5$ , 23 .

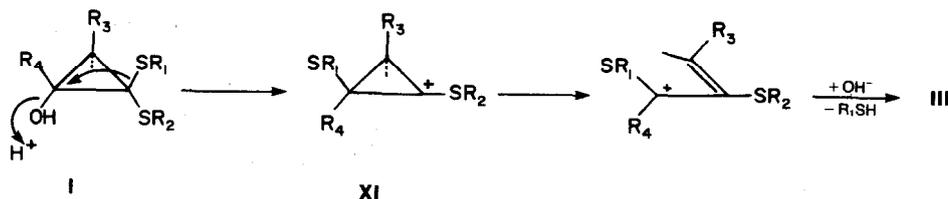


fortement assisté par l'ouverture du cyclopropane conduit uniquement à 8. La formation d'eau oxygénée au cours de cette réaction<sup>8</sup> peut être responsable de l'oxydation du type Baeyer-Villiger observée avec 4 (produits 17 et 19, Tableau 1 note b).

La coupure entre les carbones 1 et 3 a également été observée avec 5 (qui donne uniquement 20) et 6 (qui donne principalement 22). La stéréospécificité de cette

réaction est bien expliquée par attaque du proton sur l'OH tertiaire dont le départ est assisté par la migration du groupe SR<sub>1</sub>;<sup>9</sup> l'ouverture du cyclopropylcation XI conduit ensuite à III.

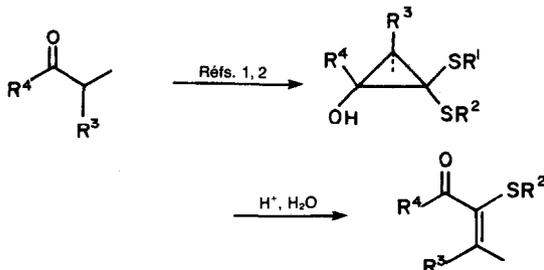
Les résultats précédents suggèrent que le remplacement de l'acide trifluoroacétique (pK = 0.25) par l'acide perchlorique (pK = 8) doit diminuer l'importance des réactions de substitution nucléophiles par OH<sup>-</sup> au niveau



des cyclopropylations VI et VII et par conséquent favoriser la formation du composé III par rapport à celle des produits IV et V. C'est bien ce qui a été observé avec 4 et 7. La coupure 1,3 stéréospécifique, qui n'est pas observée dans l'acide trifluoroacétique devient majoritaire dans l'acide perchlorique à 70% (Rendements entre crochets dans le Tableau 1).

#### CONCLUSION

Cette réaction offre une nouvelle voie d'accès originale à certaines  $\alpha$ -alkylthioétones<sup>10,11</sup> utilisables en synthèse organique (addition-1,4 exclusive d'organomagnésiens<sup>11</sup>). Elle s'intègre dans une nouvelle méthode d'homologation et d'agrandissement de cycle selon le schéma:



#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses et séparations préparatives par chromatographie gaz liquide (CGL) ont été effectuées sur un appareil Varian Aerograph 2200 équipé soit d'une colonne de 4 m de long et 3/8" de diamètre remplie de Chromosorb WAW 45/60 imprégné de SE 30 à 25% soit d'une même colonne de 4 m remplie de Chromosorb 60/80 imprégné de DC 550 à 5% ou encore d'une colonne de 4 m remplie de Chromosorb WAW 45/60 imprégnée de Carbowax 20 M. Les séparations préparatives par chromatographie en phase liquide ont été réalisées sur colonne de silice Kiesegel 60 (70-230 mesh) Merck avec un mélange éther de pétrole-éther.

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Varian A60D. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone, le TMS étant employé en référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (les couplages en hertz (s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet) et le nombre de protons correspondant à un signal est indiqué à la suite.

Les spectres d'absorption dans l'IR ont été enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer 221 ou 225 l'échantillon étudié étant soit en film, soit en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Les spectres d'absorption dans l'UV ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckmann Acta M VI l'échantillon étudié étant dilué dans le cyclohexane sauf indication contraire.

Les analyses des éléments C, H, S des produits décrits ont été effectués au service de microanalyse du CNRS CAEN et ont fourni des résultats correspondant aux valeurs théoriques à  $\pm 0,3\%$ . A défaut d'analyse la masse moléculaire est déterminée par spectrométrie de masse sur Varian CH5 à 70 ev.

#### $\beta$ -Oxodithioates d'alkyle

Ces composés sont préparés selon Réf. 1; les produits suivants sont originaux.

**Méthyl-2 oxo-1 indane-2 dithioate de méthyle.** À partir de la méthyl-2 indanone-1:<sup>12</sup> liquide orange; Rdt = 65%; Eb = 144-146°/0.05 mm; RMN <sup>1</sup>H: 1.75 (s, 3, Me en 2), 2.5 (s, 3, Me de SME), 3.07 et 4.08 (système AB, J = 17.5, 2, CH<sub>2</sub> du cyclopentane), 7.3-7.85 (m, 4, protons aromatiques); IR (film): 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**Triméthyl-1,3,3 oxo-2 cyclopentane dithioate de méthyle.** A partir de la triméthyl-2,2,5 cyclopentanone:<sup>13</sup> liquide orange; Rdt = 61%; Eb = 98-100°/0.05 mm; RMN <sup>1</sup>H: 1.08 et 1.13 (2s, 6, 2Me en 3), 1.57 (s, 3, Me en 1), 1.80-2.10 (m, 4, CH<sub>2</sub> du cyclopentane), 2.60 (s, 3, Me de SME); IR (film): 1728 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**Triméthyl-1,3,3 oxo-2 cyclohexane dithioate de méthyle.** A partir de la triméthyl-2,2,6 cyclohexanone:<sup>14</sup> liquide orange; Rdt = 75%; Eb = 99-102°/0.01 mm; RMN <sup>1</sup>H: 1.07 et 1.09 (2s, 6, 2Me en 3), 1.43 (s, 3, Me en 1), 1.40-1.90 (m, 6, CH<sub>2</sub> du cycle), 2.62 (s, 3, Me de SME); IR (film): 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O).

#### Bis-(alkylthio)-2,2 cyclopropanols 1-7

Ils sont préparés selon la méthode décrite.<sup>2</sup> Les composés suivants sont originaux.

**Ethylthio-6 méthylthio-6 méthyl-5 benzo-2,3 bicyclo[3,1,0]hexanol-1 1.** À partir du méthyl-2 oxo-1 indane-2 dithioate de méthyle. Solide blanc, cristallisé à partir du produit brut de la réaction, dans l'éther de pétrole. F = 89-90°; Rdt = 60%; RMN <sup>1</sup>H: 1.26 (t, J = 7.3, 3, Me de SET), 1.32 (s, 3, Me en 5), 1.92 (s, 3, Me de SME), 2.4-2.8 (m, 2, CH<sub>2</sub> de SET), 2.92 (s, 2, CH<sub>2</sub> du cyclopentane), 3.08 (s, 1, proton d'hydroxyle échangeable avec D<sub>2</sub>O), 6.75-7.15 (m, 4, protons aromatiques); IR (CCL<sub>4</sub>): 3425 cm<sup>-1</sup> (OH).

**Ethylthio-6 méthylthio-6 triméthyl-4,4,5 bicyclo[3,1,0]hexanol-1 2.** À partir du triméthyl-1,3,3 oxo-2 cyclopentanedithioate de méthyle. Liquide incolore, purifié par chromatographie sur gel de silice; Rdt = 71%; RMN <sup>1</sup>H: 1.0 (s, 3, Me en 5), 1.06 et 1.11 (2s, 6, 2Me en 4), 1.20 (t, J = 7.3, 3, Me de SET), 1.70-2.0 (m, 4, CH<sub>2</sub> du cyclopentane), 2.13 (s, 3, Me de SME), 2.27-2.68 (m, 2, CH<sub>2</sub> de SET), 3.16 (s, 1, proton d'hydroxyle échangeable par D<sub>2</sub>O); IR (film): 3400 cm<sup>-1</sup> (OH).

**Ethylthio-7 méthylthio-7 triméthyl-5,5,6 bicyclo[4,1,0]heptanol-1 3.** À partir du triméthyl-1,3,3 oxo-2 cyclohexanedithioate de méthyle: liquide incolore, purifié par chromatographie sur gel de silice; Rdt = 92%; RMN <sup>1</sup>H: 0.95 (s, 3, Me en 6), 1.10 et 1.14 (2s, 6, 2Me en 5), 1.27 (t, J = 7.3, 3, Me de SET), 2.05 (s, 3, Me de SME), 2.5-2.9 (m, 2, CH<sub>2</sub> de SET), 3.3 (s, 1, proton d'hydroxyle échangeable par D<sub>2</sub>O); IR (film): 3400 cm<sup>-1</sup> (OH).

Pour les cyclopropanols 4, 5, 6, 7, voir la Réf. 2.

#### Ouverture par l'acide trifluoroacétique

Une solution de 10 mmoles de cyclopropanol dans un mélange de 25 cm<sup>3</sup> d'acide trifluoroacétique et 2.5 cm<sup>3</sup> d'eau est agitée sous courant d'azote jusqu'à disparition du produit de départ (2-24 hr). Le mélange est repris avec 100 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène, puis lavé à l'eau, avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium et à l'eau. L'extrait organique après séchage sur sulfate de magnésium est concentré sous vide et donne une huile qui est purifiée par chromatographie sur gel de silice avec un mélange d'éther-éther de pétrole.

1: Temps de réaction 7 hr. Séparation sur gel de silice (éluant éther de pétrole/éther 90:10). On obtient avec un rendement de 75% par ordre d'éluant.

**Ethylthio-2 méthyl-3 naphтол-1 8.** 96%, produit huileux incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.2 (t, J = 7.5, 3, Me de SET), 2.57 (s, 3, Me en 3), 2.62 (q, J = 7.5, 2, CH<sub>2</sub> de SET), 7.10 (s, 1, H de OH), 7.2-8.3 (m, 6, H aromatiques); IR (film): 3340 cm<sup>-1</sup> (OH).

**Méthyl-2 oxo-1 indane-2 thiolacétate de méthyle 9.** 4%, produit liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.66 (s, 3, Me en 2), 2.12 (s, 3, Me de SME), 3.26 (système AB, 2, CH<sub>2</sub> du cyclopentane) 7.3-7.8 (m, 4, protons aromatiques); IR (CCl<sub>4</sub>): 1722 (C=O), 1667 cm<sup>-1</sup> (C=O du thiolester).

2: Temps de réaction 2 hr. Purification sur gel de silice (éluant éther de pétrole-éther 95:5). On obtient avec un rendement de 78% un mélange séparé en CPV sur colonne DC 550 à 190°.

**Méthylthio-2 triméthyl-3,6,6 cyclohexène-2 one-1 10.** 13%, produit incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.07 (s, 6, 2Me en 6), 1.87 (t, J = 6.0, CH<sub>2</sub> du cycle), 2.16 (s, 6, Me en 3 et de SME), 2.46 (t, J = 6.0, CH<sub>2</sub> du cycle); IR (CCl<sub>4</sub>): 1662 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**Ethylthio-2 triméthyl-3,6,6 cyclohexène-2 one-1 11.** 87%, produit liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.06 (s, 6, 2CH<sub>3</sub> en 6), 1.10 (t, J = 7.5, 2, CH<sub>2</sub> de SET), 1.78 (t, J = 6.0, CH<sub>2</sub> du cycle), 2.16 (s, 3, CH<sub>3</sub> en 3) 2.46 (t, J = 6.0, CH<sub>2</sub> du cycle), 2.55 (q, J = 7.5, 2, CH<sub>2</sub> de SET); IR (CCl<sub>4</sub>): 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O); UV (cyclohexane): λ 223 nm (ε 13200); λ 315 (ε 3400).

3: Temps de réaction 9 hr; purification sur gel de silice (éluant: éther de pétrole-éther 95:5). On obtient avec un rendement de 55% un mélange de 4 produits séparés en deux temps: une première chromatographie sur colonne carbowax 20 M à 190° permet d'obtenir 12, 14 et un mélange 13 + 15; ces derniers sont ensuite séparés sur une colonne DC 550 à 170°.

**Méthylthio-2 triméthyl-3,7,7 cycloheptène-2 one-1 12.** 12%, liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.12 (s, 6, 2Me en 7), 1.65-1.75 (m, 4 CH<sub>2</sub> du cycle), 2.00 (s, 3, Me en 3), 2.16 (s, 3, Me de SME), 2.15-2.30 (m, 2, CH<sub>2</sub> du cycle); IR (CCl<sub>4</sub>): 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 198.

**Ethylthio-2 triméthyl-3,7,7 cycloheptène-2 one-1 13.** 17%, liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.10 (s, 6, 2CH<sub>3</sub> en 7), 1.22 (t, J = 7.5, 3, Me de SET), 1.65 à 1.75 (m, 4, CH<sub>2</sub> du cycle), 2.00 (s, 3, Me en 2), 2.15-2.30 (m, 2, CH<sub>2</sub> du cycle), 2.65 (q, J = 7.5, 2, CH<sub>2</sub> de SET); IR (CCl<sub>4</sub>): 1672 cm<sup>-1</sup> (C=O). Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 212.

**Triméthyl-1,3,3 oxo-2 cyclohexanethiolacétate de méthyle 14.** 41%, .. produit liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.08 (s, 6, 2Me en 3), 1.34 (s, 3, Me en 1), 1.33-1.80 (m, 6, CH<sub>2</sub> du cycle), 2.3 (s, 3, Me de SME); IR (film): 1668 et 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O du thiolester et de la cétone).

**Triméthyl-1,3,3 oxo-2 cyclohexanethiolacétate d'éthyle 15.** 30%, produit liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.05 (s, 6, 2Me en 3), 1.26 (t, J = 7.5, 3, Me de SET), 1.29 (s, 3, Me en 1), 1.33-1.80 (m, 6, CH<sub>2</sub> du cycle), 2.86 (q, J = 7.5, 2, CH<sub>2</sub> de SET). IR (film): 1668 et 1705 (C=O) du thiolester et de la cétone.

4: Temps de réaction 24 hr; purification sur gel de silice (éluant: éther de pétrole-éther 95:5; on obtient 59% d'une huile fractionnée en CPV sur colonne DC 550 à 150°. Les constituants sont, par ordre d'éluion.

**Diméthyl-2,2 oxo-3 thiolbutanoate de méthyle 16.** 45%, produit liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.32 (s, 6, 2Me en 2), 2.00 (s, 3, Me d'acétyle), 2.22 (s, 3, Me de SME); IR (film): 1720 et 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O) d'acétyle et de thiolester.

**Diméthyl thiolmalonate de méthyle 17.** 8%, liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.42 (s, 6, 2Me), 2.25 (s, 3, Me de SME), 3.70 (s, 3, Me de OMe); IR (film): 1738 et 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O) d'ester et de thiolester; spectre de masse: M<sup>+</sup> = 176.

**Diméthyl-2,2 oxo-3 thiolbutanoate d'éthyle 18.** 36%, liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.32 (s, 6, 2Me en 2), 1.23 (t, J = 7.5, 3, Me de SET), 2.00 (s, 3, Me d'acétyle), 2.78 (q, J = 7.5, 2, CH<sub>2</sub> de SET); IR (film): 1720 et 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O) d'acétyle et de thiolester.

**Diméthyl thiolmalonate de méthyle et de S-éthyle 19.** 11%, liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.39 (s, 6, 2Me), 1.23 (t, J = 7.5, 3, Me de SET), 2.78 (q, J = 7.5, 2, CH<sub>2</sub> de SET), 3.7 (s, 3, Me de OMe); IR (film): 1742 et 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O) d'ester et de thiolester.

5: Temps de réaction 24 hr. Purification sur gel de silice (éluant éther de pétrole-éther 95:5). On obtient deux fractions: la première contient les produits 20, 18, 21 la deuxième le produit 21. La première fraction est séparée sur colonne DC 550 à 165°. On obtient par ordre d'éluion en CPV.

**Isopropylthio-3 méthyl-4 pentène-3 one-2 20.** 60%, produit liquide incolore obtenu par chromatographie liquide et chromatographie gazeuse; RMN <sup>1</sup>H: 1.19 (d, J = 7.5, 6, 2Me d'isopropylthio), 1.93 (s, 3, Me en 4), 2.07 (s, 3, Me), 2.28 (s, 3, Me d'acétyle), 2.5-3.10 (septuplet mal résolu, 1, H d'isopropyle); IR film: 1685 et

1650 cm<sup>-1</sup> (C=O) et (C=C); UV (cyclohexane) λ 275 nm (ε 3700), λ 236 nm (ε 4200).

**Diméthyl-2,2 oxo-3 thiolbutanoate d'éthyle 18.** 30%. **Diméthyl-2,2 oxo-3 thiolbutanoate d'isopropyle 21.** 10%, produit liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.34 (s, 6, 2Me en 2), 1.30 (d, J = 7.5, 6, 2Me d'isopropylthio) 2.06 (s, 3, Me d'acétyle), 3.4 à 4 (septuplet mal résolu 1, H d'isopropylthio); IR (CCl<sub>4</sub>) 1710 et 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O).

6: Temps de réaction 24 hr, purification sur gel de silice (éluant éther de pétrole-éther 95:5). On obtient avec un rendement global de 50% un mélange de 4 produits qui sont séparés en chromatographie gazeuse sur DC 550 à 150°. On élue en tête.

**Ethylthio-3 méthyl-4 pentène-3 one-2 22.** 13%, produit liquide incolore, RMN <sup>1</sup>H: 1.29 (t, J = 7.5, 3, Me de SET), 1.78 (s, 3, Me en 4), 1.93 (s, 3, Me en 4), 2.06 (s, 3, Me d'acétyle), 2.40 (q, J = 7.5, 2, CH<sub>2</sub> de SET); IR (CCl<sub>4</sub>): 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). UV (cyclohexane): λ 275 nm (ε 1860), λ 236 nm (ε 3695). Suivent: 20 (2%), 21 (41%) et 18 (44%) cf ci-dessus.

7: Temps de réaction 24 hr; purification sur gel de silice (éluant éther de pétrole-éther: 95:5). On obtient deux produits. Rdt = 50%; ce sont par ordre d'éluion.

**Ethylthio-2 méthyl-2 thiolpropanoate d'éthyle 22.** 15%, (Tableau 1, note c). Liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.20 (t, J = 7.5, 3, Me de SET), 1.23 (t, J = 7.5, 3, Me de SET), 1.47 (s, 6, 2Me), 2.4 à 2.9 (m, 4, CH<sub>2</sub> des deux SET); IR (CCl<sub>4</sub>): 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O) du thiolester.

**Diméthyl-2,2 oxo-3 thiolbutanoate d'éthyle 18** 95%.

#### Ouverture par l'acide perchlorique

Une solution de 10 mmoles de cyclopropanol dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide perchlorique à 70% est agitée sous courant d'azote à la température ordinaire jusqu'à disparition du produit de départ. La solution est reprise avec 200 cm<sup>3</sup> d'eau, puis extraite par 3 × 50 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène. Les extraits organiques sont lavés à l'eau, séchés sur sulfate de magnésium et évaporés sous vide. Le produit brut est purifié comme dans les cas précédents.

4 Temps de réaction 5 hr 30; purification sur gel de silice (éluant: éther de pétrole-éther 95:5). On obtient avec un rendement global de 65% un mélange de 4 produits qui sont séparés en chromatographie gazeuse sur DC 550 à 150 Ce sont par ordre d'éluion.

**Méthylthio-3 méthyl-4 pentène-3 one-2 24.** 18%, produit liquide incolore; RMN <sup>1</sup>H: 1.82 (s, 3, Me en 4), 1.98 (s, 3, Me en 4), 2.04 (s, 3, Me d'acétyle), 2.28 (s, 3, Me de SME); IR (CCl<sub>4</sub>): 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O). Suivent: 22 (70%), 16 (8%) et 18 (4%).

7 Temps de réaction 5 hr 30; purification sur gel de silice (éluant éther de pétrole-éther: 95:5). On obtient avec un rendement global de 60% un mélange de deux produits séparés en chromatographie gazeuse sur DC 550 à 150°. Ce sont par ordre d'éluion 22 (70%) et 18 (30%).

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2187 (1962).
- 2J. Masson, P. Metzner et J. Vialle, *Tetrahedron* 33, 3089 (1977).
- 3D. H. Gibson et C. H. Depuy, *Chem. Rev.* 74, 605 (1974); *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3347 (1966).
- 4M. Braun et D. Seebach, *Chem. Ber.* 109, 669 (1976).
- 5U. Schollkopf, E. Ruban, P. Tonne et K. Riedel, *Tetrahedron Letters* 5077 (1970).
- 6R. B. Woodward et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 395 (1965); Les Règles de Woodward-Hoffmann, (Édité par N. Trong Anh), Chap. 3, page 29. Ediscience, Paris (1970).
- 7R. Le Goaller et J. L. Pierre, *Can. J. Chem.* 56, 481 (1978) et références citées.
- 8R. B. Priddy et W. Reusch, *Tetrahedron Letters* 2637 (1970).
- 9P. Brownbridge et S. Warren, *J. Chem. Soc. Perkin I* 2272 (1977).
- 10T. Mukaiyama, T. Adachi, T. Kumamoto, *Bull. Soc. Chim. Japan* 44, 3155 (1971); Y. Tamura, T. Kawasaki, N. Gohda et Y. Kita, *Tetrahedron Letters* 1129 (1979) et Réf. citées; P. Blatcher et S. Warren, *Tetrahedron Letters* 1247 (1979).
- 11H. J. Monteiro, *J. Org. Chem.* 42, 2324 (1977); B. M. Trost, *Accounts Chem. Res.* 453 (1978) et Réf. citées.

<sup>12</sup>J. Collonge et G. Weinstein, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 462 (1952).

<sup>13</sup>J. E. Dubois et J. F. Fort, *Tetrahedron* **28**, 1653 (1972).

<sup>14</sup>C. L. Stevens et A. J. Weinheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4072 (1958).