

DIÉNOPHILIE DES OLEFINES CAPTODATIVES - VI<sup>1</sup>  
SYNTHÈSES ET CYCLOADDITIONS DE DIELS-ALDER DES  $\alpha$ -ALKYLTHIO-ACRYLATES  
D'ALKYLE AVEC LE CYCLOPENTADIÈNE : INFLUENCE DES FACTEURS STÉRIQUES SUR LA  
RÉACTIVITÉ ET SUR LA STÉRÉOSÉLECTIVITÉ

Jean-Luc Boucher et Lucien Stella\*

Laboratoire de Chimie Organique B, Université d'Aix-Marseille III  
Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 13, France

(Received in Belgium 21 March 1988)

*Résumé* - Nous présentons les résultats concernant les réactions de Diels-Alder du cyclopentadiène avec une série de quatre  $\alpha$ -alkylthio-acrylates d'alkyle où varient les effets stériques des deux groupements alkyle. Bien que légèrement plus lentes que les réactions des acrylates d'alkyle non substitués, les réactions de ces oléfines captodatives s'effectuent à température ambiante, spontanément, pour conduire aux cycloadduits avec de très bons rendements. L'effet stérique du groupement alkyle porté par la fonction ester a beaucoup plus d'influence sur la réactivité diénophile que sur la stéréosélectivité de la réaction. En revanche la taille du groupement alkyle porté par l'atome de soufre influe peu sur la réactivité mais est déterminante pour la stéréosélectivité puisque l'on passe d'une nette préférence endo (66 à 69%) pour le groupement méthylthio à une préférence exo (75 à 78%) pour le groupement tertibutylthio. La complexation du groupement méthoxycarboxyle par le trichlorure d'aluminium conduit à une très forte stéréosélectivité endo (97%) pour ce groupement.

*Abstract* - The Diels-Alder reactions of cyclopentadiene with a series of four  $\alpha$ -alkylthio-alkyl acrylates were investigated. Although slightly slower than the reactions of unsubstituted alkyl acrylates, the spontaneous cycloadditions of these captodative olefins occur at room temperature affording adducts in excellent yield. The steric effect of the ester function is found to be more important in determining the dienophilic reactivity than the endo/exo ratios of the adducts and increase in the size of the alkylthio group reduces the endo selectivity of that group from 66-69% (for methylthio) to 25-22% (for tertibutylthio group). The aluminium trichloride complexed methoxycarbonyl group leads to a very high endo-stereoselectivity (97%) of that group.

La connaissance des facteurs qui contrôlent la sélectivité des réactions, en particulier leur régiochimie et leur stéréochimie, est un des principaux buts des chimistes organiciens. Parmi les réactions de Diels-Alder réalisées sous contrôle cinétique, nombreuses sont celles qui conduisent à la formation préférentielle d'adduits *endo*<sup>2</sup>. Bien que cette préférence pour ce type d'adduit soit souvent expliquée par des interactions orbitales secondaires,<sup>3</sup> quelques exemples frappants montrent que d'autres facteurs peuvent également contrôler la stéréosélectivité<sup>2c,4</sup>. Ainsi, les interactions orbitales secondaires ne sauraient expliquer l'orientation préférentielle *endo* observée dans la cycloaddition du cyclopentène au cyclopentadiène<sup>2c</sup>, étant donné que, dans ce cas, aucun site interactif secondaire n'est présent. Si une interaction stérique défavorable impliquant le groupement méthylène du cyclopentadiène peut se développer dans l'état de transition *exo*, un tel effet suffit alors à expliquer la stéréosélectivité observée.

Dans notre étude des réactions de Diels-Alder des  $\alpha$ -alkylthio-acrylonitriles avec le cyclopentadiène<sup>5</sup>, nous avons récemment montré que le groupement méthylthio manifeste une bien plus grande tendance à l'approche *endo* que le groupement électron-attracteur cyano. Ainsi, si la règle habituelle d'approche *endo* de la fonction nitrile n'est pas respectée, on avait noté cependant que lorsque la taille du groupement alkyle porté par l'atome de soufre augmente (dans la

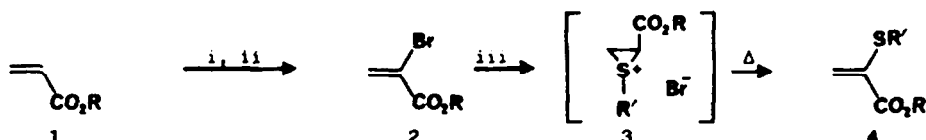
série méthyle, benzyle, isopropyle, tertibutyle) la stéréosélectivité *endo* de ce groupe diminue. Etant donné que le groupement cyano est parmi les groupements électron-attracteurs l'un de ceux qui conduisent à la plus faible stéréosélectivité *endo* (57% seulement à 25°C<sup>2a</sup>), il était intéressant de vérifier si le comportement observé précédemment est conservé avec un groupement électron-attracteur alcoxycarbonyl, bien connu pour conduire à une forte stéréosélectivité *endo* (74% à 25°C pour le groupement méthoxycarbonyl<sup>2a</sup>).

Ainsi, poursuivant notre étude de la diénophilie des oléfines captodatives, nous avons réalisé la synthèse de quatre  $\alpha$ -alkylthio-acrylates d'alkyle où varie la taille des groupements alkyle : l' $\alpha$ -méthylthio-acrylate de méthyle 4a, l' $\alpha$ -tertibutylthio-acrylate de méthyle 4b, l' $\alpha$ -méthylthio-acrylate de tertibutyle 4c et l' $\alpha$ -tertibutylthio-acrylate de tertibutyle 4d. Nous avons comparé la réactivité diénophile de ces quatre oléfines vis-à-vis du cyclopentadiène par rapport à celle des acrylates de méthyle ou de tertibutyle non substitués et nous avons examiné l'évolution de la stéréosélectivité de ces réactions en fonction des variations des effets stériques aussi bien dans les réactions purement thermiques que dans les réactions catalysées par le trichlorure d'aluminium.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 1) Synthèse des diénophiles

Nous avons choisi comme modèles de diénophiles les  $\alpha$ -alkylthio-acrylates d'alkyle 4a-d qui se distinguent essentiellement entre eux par de fortes variations des effets stériques au niveau des substituants portés par les groupements capteur et donneur d'électrons. Ces oléfines sont préparées simplement et avec de bons rendements en suivant la séquence réactionnelle représentée sur le schéma 1, déjà utilisée pour préparer les  $\alpha$ -alkylthio-acrylonitriles<sup>5c</sup>. Nous préparons les  $\alpha$ -bromo acrylates 2a-b à partir des acrylates 1a-b commerciaux par addition de brome suivie de déshydrohalogénéation des  $\alpha,\beta$ -dibromo esters bruts<sup>7</sup>. Une addition de Michael du thiol choisi sur l' $\alpha$ -bromo acrylate 2a-b, suivie d'un réarrangement via l'ion sulfonium 3a-d et d'une élimination thermique, conduit à l'oléfine attendue 4a-d<sup>6b</sup>. Les résultats obtenus dans ces deux étapes sont rassemblés au tableau 1.



i : Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, reflux, 1h ; ii : NEt<sub>3</sub>, Ether, 20°C, 12h ; iii : R'SH, NEt<sub>3</sub>, DMF, 0°C, 1h ; 120°C, 2h.

Schéma 1 - Synthèse des alkylthio-acrylates d'alkyle 4a-d.

Tableau 1 - Synthèse des oléfines captodatives 4a-d :

$\alpha$ -bromo-acrylates	rdt (%)	oléfines	R	R'	rdt(%)
2a R = Me	74	4a	Me	Me	75
		4b	Me	tBu	71
2b R = tBu	88	4c	tBu	Me	74
		4d	tBu	tBu	75

Les  $\alpha$ -bromo-acrylates 2a-b se polymérisent rapidement, même à basse température ; ils sont donc utilisés dès leur formation<sup>7b</sup>. Les oléfines 4a-d, beaucoup plus stables, se conservent au réfrigérateur sans s'altérer et nous n'avons pas observé, comme dans le cas des

$\alpha$ -alkylthio-acrylonitriles, de réaction de dimérisation conduisant à des dérivés cyclobutaniques<sup>6a</sup>.

## 2) Cycloadditions thermiques.

Les réactions sont réalisées à température ambiante en mélangeant l'oléfine avec un excès de cyclopentadiène (schéma 2). Elles sont suivies par chromatographie sur couche mince et après 12 et 24 h, on ajoute du cyclopentadiène s'il reste de l'oléfine non transformée. Lorsqu'il ne reste plus qu'une faible quantité d'oléfine diluée dans le dicyclopentadiène, la réaction n'évolue plus ; on évapore le dicyclopentadiène et l'oléfine au four à boules. Le mélange de cycloadduits est purifié par chromatographie sur colonne de silice ou/et par distillation. Ces conditions particulièrement simples conduisent à des rendements élevés (Tableau 2).

Nous avons vérifié que le pourcentage des adduits obtenus correspond bien au contrôle cinétique de la réaction et qu'il ne dépend pas du rapport molaire du cyclopentadiène vis-à-vis de l'oléfine 4. Nous avons vérifié également que ce pourcentage est indépendant du degré d'avancement de la réaction et enfin que le chauffage du mélange 5X + 5N dans le rapport 69/31 (tableau 2) ou dans le rapport 3/97 (tableau 5) à 165°C pendant 12 h est sans effet sur les proportions d'adduits.

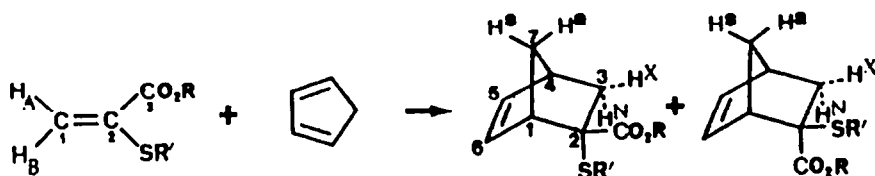
Tableau 2 - Cycloadditions thermiques des oléfines 4a-d avec le cyclopentadiène<sup>a</sup>.

Oléfine	R	R'	dène oléfine	Durée (h)	Adduits <sup>c</sup>	Rdts (%)	Proportions des adduits <sup>b</sup>
4a	Me	Me	6	12	5X + 5N	94	69/31
4b	Me	tBu	6	12	6X + 6N	90	22/78
4c	tBu	Me	9	48	7X + 7N	82	66/34
4d	tBu	tBu	9	48	8X + 8N	88	25/75

a - Les réactions sont réalisées sans solvant, sous atmosphère inerte, à température ambiante.

b - Déterminés par RMN du proton.

c - Pour les structures voir le schéma 2.



4a	R = Me	R' = Me	5X	5N
4b	R = Me	R' = tBu	6X	6N
4c	R = tBu	R' = Me	7X	7N
4d	R = tBu	R' = tBu	8X	8N

Schéma 2 - Cycloadditions des  $\alpha$ -alkylthio-acrylates d'alkyles 4a-d avec le cyclopentadiène et numérotation utilisée pour l'interprétation des spectres RMN des diérophiles et des adduits.

De façon générale, on ne peut séparer les adduits X (portant le groupement ester en position *exo*) des adduits N (portant le groupement ester en position *endo*). L'analyse du mélange d'adduits par chromatographie en phase gazeuse n'est pas efficace car on observe la décomposition thermique, partielle ou totale, des cycloadduits lors de leur introduction dans la

chambre d'injection (à 250°C) du chromatographe. Les attributions de structure ainsi que la détermination des proportions de stéréoisomères formés ont été effectuées par analyse des spectres de RMN des mélanges purifiés d'adduits. A titre d'exemple, l'interprétation du spectre de RMN du proton du composé 5X a été effectuée à partir des observations suivantes : l'irradiation du multiplet centré à 3,44 ppm ( $H_1$ ) transforme le doublet de doublet centré à 6,13 ppm ( $H_6$ ) en un doublet ( $J : 5,6$  Hz). L'irradiation du multiplet centré à 2,99 ppm ( $H_4$ ) transforme le doublet de doublet centré à 6,29 ppm ( $H_5$ ) en un doublet ( $J : 5,6$  Hz) ainsi que le doublet de doublet centré à 2,58 ppm ( $H_{3X}$ ) en un doublet large ( $J : 12,6$  Hz).

La comparaison des spectres de RMN  $^1H$  des isomères 5X et 5N fait apparaître l'effet de blindage exercé par la double liaison  $C_5-C_6$  sur les substituants en position *endo*. Ainsi, le signal du groupement méthylthio de l'isomère 5X apparaît à champ plus fort (2,10 ppm,  $SCH_3$  *endo*) que le signal correspondant de l'isomère 5N (2,15 ppm,  $SCH_3$  *exo*) et le signal du groupement méthoxycarbonyle de l'isomère 5X apparaît à champ plus faible (3,77 ppm,  $CO_2CH_3$  *exo*) que le signal correspondant de l'isomère 5N (3,67 ppm,  $CO_2CH_3$  *endo*). Les attributions de stéréochimie pour les couples d'isomères peuvent également être basées sur les différences de déplacements chimiques observées entre les deux protons vinyliques d'un même composé. Ces déplacements chimiques et leur différence sont comparés dans le Tableau 3. Les données de la littérature<sup>8</sup> permettent de prévoir une différence de déplacements chimiques entre les protons vinyliques  $H_5$  et  $H_6$  plus marquée lorsque le groupement électroattracteur  $CO_2R$  est en position *endo*. Cette règle s'applique bien dans la série examinée et est particulièrement nette lorsque l'atome de soufre porte le groupement tertio-butyle.

Il est également tenu compte des caractéristiques suivantes dans les attributions de stéréochimie proposées. Le déplacement chimique du proton  $H_{3X}$  (*exo*) est toujours supérieur à celui du proton  $H_{3N}$  (*endo*) et, pour un couple d'adduits donné, l'isomère X (portant le groupement SR' en position *endo*) se caractérise par un déplacement chimique du proton  $H_{3X}$  plus fort que celui de l'isomère N et par un déplacement chimique du proton  $H_{3N}$  plus faible que celui de l'isomère N.

De plus, la constante de couplage entre  $H_{3X}$  et  $H_4$  est toujours supérieure à celle entre  $H_{3N}$  et  $H_4$ . Ces règles apparaissent comme générales dans tous les cas traités et permettent d'attribuer la stéréochimie des adduits sans ambiguïté. Enfin, la transformation de l'adduit 5N en iodo-lactone 9 constitue une preuve chimique de la stéréochimie proposée<sup>9</sup>.

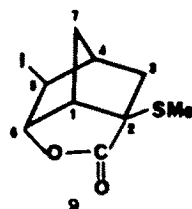
Tableau 3 - Déplacements chimiques<sup>a</sup> des protons éthyléniques caractéristiques de la stéréochimie des adduits.

Adduit	$\delta H_5$	$\delta H_6$	$\Delta\delta^b$
5X	6,29	6,13	0,16
5N	6,23	6,02	0,21
6X	6,20	6,11	0,09
6N	6,17	5,93	0,24
7X	6,27	6,11	0,16
7N	6,22	6,01	0,21
8X	6,32	6,21	0,11
8N	6,29	6,07	0,22

a - solvant  $CDCl_3$ , exprimés en ppm par rapport au TMS comme référence interne.

b -  $\Delta\delta = \delta H_5 - \delta H_6$ .

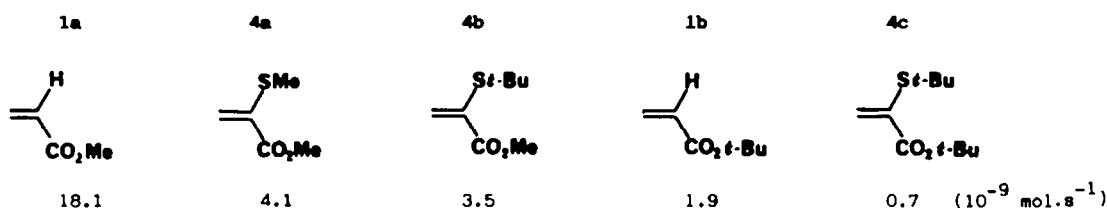
Composé obtenu par saponification, hydrolyse de 5N suivi d'iodolactonisation



On voit dans le tableau 2 que l' $\alpha$ -méthylthio-acrylate de méthyle 4a fonctionne comme un bon partenaire diénophile du cyclopentadiène dans la cycloaddition de Diels-Alder. Ce résultat pressenti par Gundermann<sup>6b</sup> a été étendu aux trois nouvelles oléfines 4b-d. Les rendements obtenus

en adduits isolés sont quasi-quantitatifs et ne sont pas sensibles aux augmentations successives d'effets stériques. Du point de vue de la réactivité et de la stéréosélectivité, les quatre oléfines étudiées conduisent à des résultats relativement surprenants.

Qualitativement, on constate que l'accroissement de l'encombrement stérique de la fonction ester ralentit la cycloaddition car il est nécessaire de maintenir la réaction pendant 48 h pour atteindre des rendements en adduits de 82 à 88% lorsque le groupement tertibutoxycarbonyle est présent. Nous avons examiné de façon plus quantitative l'influence stérique de la fonction ester en effectuant les trois réactions compétitives suivantes : les mélanges en quantités équimoléculaires d'oléfines 1a et 4a, ou 1a et 4b, ou 1b et 4c sont opposés à 5 équivalents de cyclopentadiène, à température ambiante, pendant 6h. A partir de ces trois réactions compétitives, on accède aux vitesses relatives des réactions de cycloaddition à 20°C des cinq oléfines avec le cyclopentadiène ; celles-ci varient dans l'ordre suivant :



La substitution captodative ne semble donc pas dans le cas présent accélérer la réaction de Diels-Alder. Toutefois, il est intéressant de souligner que l'introduction du groupement méthylthio, donneur d'électron et encombrant, réduit d'un facteur 4.4 la vitesse de la réaction de l'acrylate de méthyle et d'un facteur 2.7 celle de l'acrylate de tertibutyle. Parallèlement, l'introduction du groupement tertibutylthio ne réduit que d'un facteur 5 la réactivité diénoophile de l'acrylate de méthyle. En revanche, lorsque l'on remplace le groupement méthyle par le groupement tertibutyle, la réactivité de l'acrylate se trouve réduite d'un facteur 9.5. Il apparaît ainsi que la réactivité diénoophile de ces oléfines est davantage sensible à l'effet stérique du groupement alkyle porté par la fonction ester qu'à celui du groupement alkyle porté par la fonction soufrée. Ce résultat est surprenant dans la mesure où l'on s'attend à une variation de réactivité d'autant plus forte que l'encombrement stérique se rapproche du centre réactif. Sans en surestimer l'importance, on peut accorder à l'effet captodatif un certain crédit pour rendre compte de l'atténuation des effets stériques et électroniques adverses du groupement alkylthio<sup>11,12</sup>.

Tableau 4 - Stéréosélectivité des réactions de Diels-Alder du cyclopentadiène en fonction de l'effet stérique des substituants du diénoophile CH<sub>2</sub>=CZCO<sub>2</sub>R

R	Z	endo CO <sub>2</sub> R/exo CO <sub>2</sub> R	Réf.
Me	H	75/25	10
tBu	H	78/22	"
-----			
Me	SMe	31/69	ce travail
tBu	SMe	34/66	"
Me	StBu	78/22	"
tBu	StBu	75/25	"
-----			
Me	Me	31/69	10
tBu	Me	34/66	"

Cette hypothèse s'accorde bien avec le fait que les variations d'encombrements stériques du groupement alkylthio ont un effet bien plus important sur la stéréosélectivité de la réaction puisqu'ils l'inversent radicalement alors que des variations comparables au niveau de la fonction ester sont pratiquement sans effet sur le rapport *endo/exo* des adduits obtenus. Ces résultats sont mis en lumière dans le tableau 4 qui compare les proportions d'adduits obtenus avec les acrylates, les méthacrylates ou les  $\alpha$ -alkylthioacrylates de méthyle ou de tertibutyle.

On voit que les groupements méthyle ou méthylthio ont exactement le même effet sur la stéréosélectivité lorsqu'ils sont introduits sur les acrylates de méthyle ou de tertibutyle. La règle d'approche *endo* du groupement ester est inversée par les interactions répulsives de non liaison qui sont plus fortes pour l'état de transition plaçant le plus gros groupement (alkylthio ou alkyle) en regard du groupement méthylène du cyclopentadiène et le plus petit groupement (alkoxycarbonyl) en regard de la partie plane du cyclopentadiène.

En revanche, lorsque l'on remplace le groupement méthylthio par le groupement tertibutylthio, on observe une inversion de stéréosélectivité qui indique que des interactions stériques nouvelles du groupement tertibutyle ralentissent davantage l'approche ester-*exo* que celle *endo* (schéma 3).

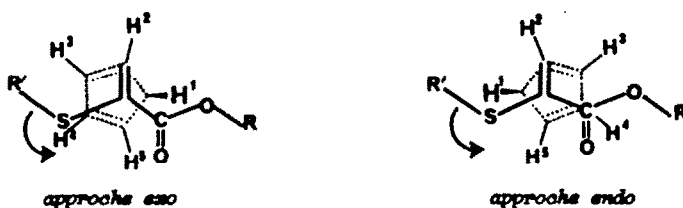


Schéma 3 - Représentation schématique des approches *endo* et *exo* mettant en évidence les sites d'interactions répulsives de non liaison au cours de la réaction de cycloaddition.

Pour expliquer ce résultat on peut considérer que si l'augmentation de volume du groupement R' lié au soufre ne change guère les interactions répulsives entre ce groupement et le groupement méthylène du cyclopentadiène, il n'en va pas de même des interactions entre le groupement R' et les atomes d'hydrogène 3 et 5 situés dans le plan du cyclopentadiène. Ces interactions, pratiquement inexistantes dans le cas où R' = Me deviennent importantes lorsque l'on remplace chacun des trois atomes d'hydrogène du groupement méthyle par un groupement méthyle<sup>13</sup>. Ainsi l'approche *exo* représentée sur le schéma 3 développerait davantage d'interactions répulsives, soit au niveau de H<sub>3</sub> (pour le conformère *s-cis*), soit au niveau de H<sub>5</sub> (pour le conformère *s-trans*). L'importance de ces effets stériques relativement éloignés du site réactif avait déjà été mise en évidence lors des réactions de l' $\alpha$ -tertibutylthioacrylonitrile. Par comparaison avec ce qui avait été alors observé, on ne peut exclure dans le cas présent des esters que les interactions orbitales secondaires qui peuvent se développer dans l'approche *endo* s'ajoutent aux autres effets pour accentuer l'inversion de stéréosélectivité.

### 3) Cycloadditions catalysées par le trichlorure d'aluminium.

Les réactions sont réalisées par addition à 0°C du mélange de cyclopentadiène et d'oléfine à une suspension de trichlorure d'aluminium dans le benzène. On poursuit la réaction pendant 3 h à température ambiante. Les résultats sont rapportés dans le tableau 5.

Les oléfines 4a-d conduisent aux cycloadduits avec des rendements plus faibles dans le cas des réactions catalysées par le chlorure d'aluminium que dans celui des cycloadditions effectuées sans catalyseur ; cette diminution des rendements s'explique principalement par l'existence de réactions compétitives et/ou de polymérisation car les rendements demeurent élevés si l'on compare les temps de réaction utilisés (Tableaux 2 et 5). Nous avons noté en effet, qu'en présence de catalyseur une augmentation des temps de réaction tend à diminuer les rendements.

Tableau 5 - Cycloadditions des oléfines 4a-d avec le cyclopentadiène, catalysées par AlCl<sub>3</sub>.

Oléfine	R	R'	Adduits <sup>b</sup>	Rdt(%)	Proportions des adduits <sup>c</sup>
4a	Me	Me	5X + 5N	68	3/97
4b	Me	tBu	6X + 6N	58	3/97
4c	tBu	Me	7X + 7N	54	55/45
4d	tBu	tBu	8X + 8N	38	20/80

a - Les réactions sont réalisées dans le benzène (solution à 60%), pendant 1 h à 0°C puis 3 h à 20°C, en présence de 4 équiv. de cyclopentadiène et de 0.2 équiv. de trichlorure d'aluminium.

b - Pour la structure des adduits voir le schéma 2;

c - Déterminés par RMN du proton.

Lorsque la fonction ester est substituée par le groupement tertiobutyle, il est vraisemblable que la complexation de l'oxygène par le chlorure d'aluminium est fortement gênée ; il est également possible que dans les conditions utilisées, l'acide de Lewis favorise la formation du carbocation tertiobutyle et conduise à des produits de dégradation.

Une stéréosélectivité remarquable est observée dans les réactions catalysées des oléfines 4a et 4b : elle conduit à la formation presque exclusive (97%) des cycloadduits substitués par le groupement ester en position *endo*. Contrairement à ce qui était observé dans les réactions non catalysées, la taille du substituant de l'atome de soufre n'influence pas la stéréosélectivité de la réaction. Dans le cas des esters tertiobutyliques, on obtient des mélanges d'adduits isomères avec une augmentation de la proportion d'adduits portant le groupement ester en position *endo* (celui-ci passe de 34 à 45% dans le cas de 4c et de 75 à 80% dans le cas de 4d).

En fait, les résultats obtenus font apparaître les effets habituellement rencontrés dans les réactions de cycloaddition catalysées par un acide de Lewis. Ainsi, on observe une accélération de la réaction et une stéréosélectivité favorisant l'adduit qui porte le groupement ester en position *endo*. Dans le cas présent, l'interprétation généralement proposée ne semble pas devoir être modifiée. La complexation de la fonction carbonyle par l'acide de Lewis abaisse le niveau d'énergie de la plus basse orbitale vacante (BV) du diénoophile (ce qui accélère la réaction), augmente le volume du groupement alkoxy-carbonyl (ce qui favorise l'approche *endo* de celui-ci), accroît la différence entre les coefficients de la BV au niveau des deux carbones éthyléniques (ce qui augmente le caractère asynchrone de la réaction) et finalement augmente le coefficient de la BV au niveau du carbone du carbonyle (ce qui amplifie l'interaction orbitale secondaire favorisant l'approche *endo* de l'ester).

En conclusion, l'introduction d'un substituant alkylthio en position α d'un acrylate d'alkyle, ne réduit que faiblement la diénophilie de l'oléfine. Celle-ci est, en l'absence de catalyseur, davantage sensible à la taille du substituant alkyle du groupement ester qu'à celui du groupement soufré. La stéréosélectivité de la cycloaddition est en revanche très sensible à l'encombrement stérique du substituant alkylthio et pratiquement insensible à celui du groupement alkyle de la fonction ester. Toutes ces observations s'accordent bien avec un mécanisme concerté asynchrone faisant intervenir un état de transition dissymétrique<sup>14</sup> où l'effet captodatif viendrait simplement atténuer les effets stériques et électroniques adverses du groupement alkylthio<sup>12</sup>. Le mémoire suivant présentera la généralisation de ces réactions à d'autres diènes conjugués et soulignera davantage l'intérêt synthétique des α-alkylthio-acrylates d'alkyle qui peuvent être considérés soit comme des équivalents du cétène, soit comme équivalents d'alkoxy-carbonyl-acétylènes.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont déterminés en tubes capillaires sur un appareil de Büchi et ne sont pas corrigés. Les distillations boule à boule sont effectuées sur l'appareil Kugelrohr Aldrich. Les températures d'ébullition (Eb) ne sont pas corrigées. Les spectres de RMN sont enregistrés dans le chloroforme deutérié sur spectromètre Varian EM 360 ou Varian XL 200 pour le proton (tableaux 3 et 6) et Varian XL 200 pour le carbone 13 (tableaux 7 et 8). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (référence interne) et les constantes de

couplage J en hertz. La multiplicité des signaux de résonance est indiquée par les abréviations : (s) singulet, (d) doublet, (t) triplet, (q) quadruplet, (m) multiplet et (M) massif. Les spectres IR sont enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 297. IR (film) indique que l'échantillon liquide est analysé entre deux lames KBr alors que IR (KBr) indique que l'échantillon solide est mélangé à du KBr et analysé sous forme de pastille. Les fréquences d'absorption caractéristiques des structures sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ . La spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (SM-CPG) est réalisée sur appareil Ribermag R-10-10 C avec une tension d'accélération de 70 eV. La colonne capillaire utilisée a les caractéristiques suivantes : longueur 25m ; diamètre intérieur 0,32mm ; phase SE 30 (5%) sur silice fondue. Le gaz vecteur est l'hélium et les températures de travail les suivantes : injecteur 300°, four de 50° à 300° à raison de 4° par min., interface 300°, source 150°. Les résumés des spectres de masse obtenus indiquent le pic moléculaire et les principaux pics fragments avec leur intensité entre parenthèses. Les analyses élémentaires (Anal.) sont effectuées au Laboratoire central d'analyse du CNRS de Solaise. Les solvants sont séchés et purifiés par les méthodes usuelles et maintenus anhydres. Les séparations par chromatographie liquide (CPL) sont réalisées sur colonne de silice Merck Kieselgel 60 (70-230 mesh ASTM). Les chromatographies analytiques sur couche mince (CCM) sont effectuées sur gel de silice 60 F254, d'épaisseur 0,2mm, déposé sur feuille d'aluminium (Merck). Les rf indiqués sont mesurés sur ce support. Le cyclopentadiène est préparé par thermolyse de son dimère et redistillé juste avant usage. Le trichlorure d'aluminium est sublimé sous vide puis broyé en poudre fine juste avant usage.

### 1) Synthèse des oléfines 4a-d

#### $\alpha$ -méthylthio-acrylate de méthyle 4a

Dans un bicol de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on dissout 0,5 mole (43,0 g) d'acrylate de méthyle 1a dans 200 ml de tétrachlorure de carbone. On porte au reflux puis ajoute par petites fractions 0,51 mole (80,0 g) de brome, en attendant la décoloration de la solution avant de verser la fraction suivante. On maintient  $\frac{1}{2}$  h au reflux après la fin de l'addition puis lave avec 50 ml d'une solution à 5% d'hydrogénosulfite de sodium. On lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, filtre et évapore le solvant. On obtient 121,0 g (-100%) de dibromo-2,3 propionate de méthyle qui est utilisé directement dans l'étape suivante.

Eb(20) = 96°C Litt. (réf. 7b) ; Eb(22) = 96-98°C.

Dans un tricol de 500 ml muni d'un agitateur mécanique efficace, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on dissout 0,487 mole (120,0 g) du dibromo-2,3 propionate de méthyle précédemment préparé dans 200 ml d'éther anhydre. On refroidit à 0°C et additionne lentement une solution de 0,55 mole (55,5 g) de triéthylamine sèche dans 100 ml d'éther. On remplace l'ampoule à brome par un piège à chlorure de calcium et laisse agiter une nuit à température ambiante. Le précipité est filtré et lavé à l'éther. Le filtrat est lavé 3 fois avec 50 ml d'eau, séché sur sulfate de sodium, filtré et concentré. Après distillation on obtient 59,4 g (73,9%) d' $\alpha$ -bromo-acrylate de méthyle 2a.

Eb(155) = 95°C Litt. : (réf. 7c) ; Eb(78) = 72-74°C. IR (film) : 3080, 2960, 2870, 1710, 1610, 1140, 890, 620. 1H RMN : 6,87 (d, Ha, Ja-b = 2,0) ; 6,21 (d, Hb, Ja-b = 2,0) ; 3,80 (s, 3H). Le proton Ha est en *cis* par rapport à la fonction ester ; le proton Hb est en *trans*. L' $\alpha$ -bromo-acrylate de méthyle 2a est conservé au froid et est utilisé rapidement afin de limiter sa polymérisation.

Dans un tricol de 250 ml muni d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant relié à un flacon laveur contenant de l'eau de Javel, on dissout 0,22 mole (10,6 g) de méthylmercaptan dans un mélange de 0,25 mole (25,3 g) de triéthylamine et de 50 ml de DMF refroidi à -5°C. On additionne goutte à goutte une solution de 0,20 mole (33,0 g) d' $\alpha$ -bromo-acrylate de méthyle dans 50 ml de DMF. On maintient 2 h à 0°C, 1 h à 20°C et porte enfin 2 h à 120°C. On verse dans 250 ml d'eau glacée et extrait 3 fois avec 100 ml d'éther. L'éther est lavé 5 fois avec 80 ml d'eau, séché sur sulfate de sodium, filtré et évaporé. Le produit brut est analysé par 1H RMN et éventuellement redissout dans l'éther et relavé à l'eau afin d'éliminer le DMF. Par distillation sur colonne à bande tournante Cadiot, on obtient 19,8 g (75,0%) d' $\alpha$ -méthylthio-acrylate de méthyle 4a. Eb(11) = 76°C Litt. (réf. 6b) = Eb(12) = 77-85°C. IR (film) : 3130, 3040, 2960, 2870, 2920, 1730, 1590, 1440, 1130, 800, 720. 1H RMN : voir tableau 6. 13C RMN : voir tableau 7.

Tableau 6 - Caractéristiques spectroscopiques de RMN 1H pour les oléfines 4 (schéma 2).

Oléfine	R	R'	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	J <sub>AB</sub>	H <sub>R</sub>	H <sub>R'</sub>
4a	Me	Me	6.25(d)	5.27(d)	2	3.78(s, 3H)	2.23(s, 3H)
4b	Me	tBu	6.76(d)	6.17(d)	1.2	3.70(s, 3H)	1.34(s, 9H)
4c	tBu	Me	6.20(d)	5.20(d)	0.8	1.53(s, 9H)	2.21(s, 3H)
4d	tBu	tBu	6.60(d)	6.03(d)	1.8	1.50(s, 9H)	1.31(s, 9H)

Tableau 7 - Caractéristiques spectroscopiques de RMN 13C pour les oléfines 4 (schéma 2).

Oléfine	R	R'	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	R	R'
4a	Me	Me	117,32	138,81	164,63	52,35 CH <sub>2</sub> O	14,40 CH <sub>3</sub> -S
4b	Me	tBu	136,93	134,55	166,81	52,55 CH <sub>2</sub> O	46,15 -C-S <sub>30</sub> , 73 CH <sub>3</sub> -C
4c	tBu	Me	116,12	140,64	163,40	82,23 -C-O <sup>27</sup> , 97 CH <sub>3</sub>	14,69 CH <sub>3</sub> S
4d	tBu	tBu	135,31	136,31	165,45	81,50 -C-O <sup>27</sup> , 82 CH <sub>3</sub>	45,93 -C-S <sup>27</sup> , 89 CH <sub>3</sub> -C



***α*-tertiobutylthio-acrylate de méthyle 4b**

On traite comme précédemment 0,1 mole (16,5 g) d'*α*-bromo-acrylate de méthyle 2a par 0,11 mole (10,0 g) de tertibutylmercaptan et 0,12 mole (12,1 g) de triéthylamine. Par distillation sur colonne à bande tournante Cadiot, on obtient 12,35 g (71,0 %) d'*α*-tertiobutylthio-acrylate de méthyle 4b. Eb(0,9) = 52-54°C. IR (film) : 3130, 2970, 2940, 2870, 1740, 1730, 1590, 1460, 1440, 1400, 1370, 1260, 1170, 1120, 1000, 970, 870, 810. 1H RMN : voir tableau 6. 13C RMN : voir tableau 7. Anal. : C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (174,2614). Calc. % : C 55,14 H 8,09 S 18,40. Tr. % : C 55,78 H 8,19 S 18,76.

***α*-méthylthio-acrylate de tertibutyle 4c**

L'addition de 0,5 mole (80 g) de brome à 0,5 mole (64,0 g) d'acrylate de tertibutyle 1b dans 250 ml de tétrachlorure de carbone, conduit, après lavage, séchage et évaporation du solvant, à 14,3 g (~100%) de dibromo-2,3 propionate de tertibutyle, utilisé sans purification. Le dibromo-2,3 propionate de tertibutyle brut est traité par 0,55 mole (55,5 g) de NET<sub>3</sub> dans l'éther et conduit à 91,8 g (88,7%) d'*α*-bromo-acrylate de tertibutyle 2b. Eb(4) : 44°C (Claisen. IR (film) : 3130, 3020, 3000, 2950, 1730, 1620, 1490, 1460, 1390, 1300, 1180, 1100, 940, 850, 800, 780, 730, 670. 1H RMN : 6,82 (d, Ha, Ja-b = 1,8) ; 6,20 (d, Hb, Ja-b = 1,8) ; 1,53 (s, 9H). (Le proton Ha est en *cis* par rapport à la fonction ester, le proton Hb est en *trans*).

On traite 0,1 mole (20,7 g) d'*α*-bromo-acrylate de tertibutyle 2b par 0,11 mole (5,25 g) de méthylmercaptan et 0,12 mole (12,1 g) de triéthylamine sèche. Par distillation sur colonne Cadiot, on obtient 12,90 g (74,1 %) d'*α*-méthylthio-acrylate de tertibutyle 4c. Eb(2) = 52-54°C. IR (film) : 3010, 2990, 2930, 1720, 1590, 1400, 1370, 1300, 1260, 1180, 1120, 890, 850, 800, 780, 660. 1H RMN : voir tableau 6 ; 13C RMN : voir tableau 7. Anal. : C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (174,2614). Calc. % : C 55,14 H 8,09 S 18,40. Tr. % : C 55,39 H 7,98 S 18,05.

***α*-tertiobutylthio-acrylate de tertibutyle 4d**

On traite 0,1 mole (20,7 g) d'*α*-bromo-acrylate de tertibutyle 2b par 0,11 mole (9,90 g) de tertibutylmercaptan et 0,12 mole (12,1 g) de triéthylamine sèche. Par distillation au four à boules, on obtient 16,32 g (75,5%) d'*α*-tertiobutylthio-acrylate de tertibutyle 4d. Eb (0,06) = 50-55°C (four à boules). IR (film) : 3100, 3020, 3000, 2950, 2910, 2880, 1730, 1600, 1480, 1460, 1400, 1380, 1270, 1180, 1140, 1120, 970, 860, 810, 790, 690. 1H RMN : voir tableau 6. 13C RMN : voir tableau 7. Anal. : C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S (216,3418). Calc. % : C 61,07 H 9,31 S 14,82. Tr. % : C 60,87 H 9,22 S 14,50.

**2) Cycloadditions thermiques du cyclopentadiène avec les oléfines 4a-d**  
**Conditions générales**

Dans un ballon de 5 ml, on mélange 5 mmoles d'oléfine 4a-d et 15 mmoles (1,00 g) de cyclopentadiène fraîchement distillé. On agite 3 h à température ambiante, sous atmosphère d'azote puis rajoute 15 mmoles de cyclopentadiène. On agite une nuit à température ambiante puis évapore le cyclopentadiène. Le dicyclopentadiène est évaporé au four à boules (température ~ 40°C, sous 0,02 mmHg). Le résidu est chromatographié sur une colonne de silice (30 g) ; on élue tout d'abord à l'éther de pétrole (100 ml) puis au chlorure de méthylène.

**Avec l'oléfine 4a**

670 mg d'*α*-méthylthio-acrylate de méthyle 4a conduisent à 943 mg (93,8%) du mélange d'adduits isomères 5X + 5N dans les proportions 69/31 (déterminées par 1H RMN). Eb (0,02) = 60-62°C (four à boules). rf. : 0,58 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). IR (film) : 3070, 2960, 2930, 2880, 1735, 1590, 1440, 1250, 1220, 790, 720. Anal. : C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (198,2834). Calc. % : C 60,57 H 7,11 S 16,17. Tr. % : C 60,60 H 7,16 S 15,97. SM-CPG m/e (Intensité rel.) : 199 (3,7) ; 198 (34,5) ; 133 (19,0) ; 132 (100) ; 100 (36,9) ; 91 (18,6) ; 66 (80,9).

**Endo-méthylthio-2 bicyclo (2,2,1) heptène-5 exo-carboxylate de méthyle-2 5X :**

1H RMN : 6,29 (d d, H<sub>5</sub>, J<sub>5-6</sub> = 5,6 et J<sub>4-5</sub> = 3,2) ; 6,13 (d d, H<sub>6</sub>, J<sub>5-6</sub> = 5,6 et J<sub>1-6</sub> = 3,0) ; 3,77 (s, 3H<sub>10</sub>) ; 3,44 (m, H<sub>1</sub>) ; 2,90 (m, H<sub>4</sub>) ; 2,58 (d d, H<sub>3X</sub>, J<sub>3X-3N</sub> = 12,6 et J<sub>3X-4</sub> = 3,6) ; 2,10 (s, 3H<sub>8</sub>) ; 1,90 (m, H<sub>7a</sub>) ; 1,64 (m, H<sub>7b</sub>) ; 1,14 (d d, H<sub>3N</sub>, J<sub>3X-3N</sub> = 12,6 et J<sub>3N-4</sub> = 2,6). 13C RMN : voir tableau 8.

**Exo-méthylthio-2 bicyclo (2,2,1) heptène-5 endo-carboxylate de méthyle-2 5N :**

1H RMN : 6,23 (d d, H<sub>5</sub>, J<sub>5-6</sub> = 5,6 et J<sub>4-5</sub> = 3,2) ; 6,02 (d d, H<sub>6</sub>, J<sub>5-6</sub> = 5,6 et J<sub>1-6</sub> = 3,0) ; 3,67 (s, 3H<sub>10</sub>) ; 3,11 (m, H<sub>1</sub>) ; 2,90 (m, H<sub>4</sub>) ; 2,15 (s, 3H<sub>8</sub>) ; 1,98 (m, H<sub>7a</sub>) ; 1,78 (d d, H<sub>3X</sub>, J<sub>3X-3N</sub> = 12,6 et J<sub>3X-4</sub> = 3,4) ; 1,58 (d d, H<sub>3N</sub>, J<sub>3X-3N</sub> = 12,6 et J<sub>3N-4</sub> = 2,4) ; 1,24 (m, H<sub>7b</sub>). 13C RMN : voir tableau 8.

**Avec l'oléfine 4b**

870 mg d'*α*-tertiobutylthio-acrylate de méthyle 4b conduisent à 1,08 g (90,0 %) du mélange d'adduits isomères 6X + 6N dans les proportions 22/78 (déterminées par 1H RMN). Eb (0,03) = 82-85°C (four à boules). rf. : 0,65 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). IR (film) : 3080, 2990, 2910, 2880, 1740, 1580, 1470, 1440, 1370, 1340, 1260, 1160, 1130, 1060, 910, 870, 790, 720. Anal. : C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S (240,3638). Calc. % : C 64,96 H 8,38 S 13,34. Tr. % : C 64,98 H 8,41 S 13,67. SM-CPG : décomposition dans l'injecteur.

**Endo-tertiobutylthio-2 bicyclo (2,2,1) heptène-5 exo-carboxylate de méthyle-2 6X :**

1H RMN : 6,20 (d d, H<sub>5</sub>, J<sub>5-6</sub> = 5,8 et J<sub>4-5</sub> = 3,0) ; 6,11 (d d, H<sub>6</sub>, J<sub>5-6</sub> = 5,8 et J<sub>1-6</sub> = 3,0) ; 3,75 (s, 3H<sub>11</sub>) ; 3,53 (m, H<sub>1</sub>) ; 2,92 (m, H<sub>4</sub>) ; 2,67 (d d, H<sub>3X</sub>, J<sub>3X-3N</sub> = 12,4 et J<sub>3X-4</sub> = 2,8) ; 1,98 (m, H<sub>7a</sub>) ; 1,51 (d d, H<sub>3N</sub>, J<sub>3X-3N</sub> = 12,4 et J<sub>3N-4</sub> = 2,1) ; 1,31 (s, 9H<sub>9</sub>) ; 1,27 (m, H<sub>7b</sub>). 13C

RMN : voir tableau 8.

**Exo-tertiobutylthio-2 bicyclo (2,2,1) heptène-5 endo-carboxylate de méthyle-2 6N :**

1H RMN : 6,17 (d d, H5, J5-6 = 5,6 et J4-5 = 2,8) ; 5,93 (d d, H6, J5-6 = 5,6 et J1-6 = 2,8) ; 3,65 (s, 3H11) ; 3,12 (m, H1) ; 2,92 (m, H4) ; 2,21 (d d, H3X, J3X-3N = 12,4 et J3X-4 = 2,8) ; 2,04 (d d, H3N, J3X-3N = 12,4 et J3N-4 = 2,1) ; 1,49 (m, H7a) ; 1,35 (s, 9H9) ; 1,25 (m, H7b). 13C RMN : voir tableau 8.

**Avec l'oléfine 4c**

870 mg d' $\alpha$ -méthylthio-acrylate de tertibutyle 4c sont traités dans les conditions générales. Après 24 h, la C.C.M. montre qu'il reste de l'oléfine de départ non transformée. On rajoute 15 mmoles de cyclopentadiène et agite de nouveau 24 h. On obtient après traitement 985 mg (82,1 %) du mélange d'adduits isomères 7X + 7N dans les proportions 66/34 (déterminées par 1H RMN). Eb(0,03) = 65-68°C (four à boules). rf : 0,68 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). IR (film) : 3070, 2990, 2930, 2880, 1730, 1590, 1400, 1370, 1260, 1160, 1130, 910, 850, 780, 740. Anal. : C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S (240,3638). Calc. % : C 64,96 H 8,38 S 13,34. Tr. % : C 64,23 H 8,25 S 13,22. SM-CPG : décomposition dans l'injecteur.

**Endo-méthylthio-2 bicyclo (2,2,1) heptène-6 exo-carboxylate de tertibutyle-2 7I :**

1H RMN : 6,27 (d d, H5, J5-6 = 5,5 et J4-5 = 3,0) ; 6,11 (d d, H6, J5-6 = 5,5 et J1-6 = 3,0) ; 3,39 (m, H1) ; 2,91 (m, H4) ; 2,85 (d d, H3X, J3X-3N = 12,7 et J3X-4 = 3,8) ; 2,11 (s, 3H8) ; 2,08 (m, H7a) ; 1,98 (m, H7b) ; 1,50 (s, 9H11) ; 1,09 (d d, H3N, J3X-3N = 12,7 et J3N-4 = 2,8). 13C RMN : voir tableau 8.

**Exo-méthylthio-2 bicyclo (2,2,1) heptène-6 endo-carboxylate de tertibutyle-2 7H :**

1H RMN : 6,22 (d d, H5, J5-6 = 5,5 et J4-5 = 3,1) ; 6,01 (d d, H6, J5-6 = 5,5 et J1-6 = 2,9) ; 3,05 (m, H1) ; 2,90 (m, H4) ; 2,71 (d d, H3X, J3X-3N = 12,7 et J3X-4 = 3,8) ; 2,57 (d d, H3N, J3X-3N = 12,7 et J3N-4 = 2,4) ; 2,17 (s, 3H8) ; 2,05 (m, H7a) ; 1,94 (m, H7b) ; 1,44 (s, 9H11). 13C RMN : voir tableau 8.

**Avec l'oléfine 4d**

1,08 g d' $\alpha$ -tertiobutylthio-acrylate de tertibutyle sont traités dans les conditions générales. Après 24 h on ajoute 15 mmoles de cyclopentadiène et agite encore 24 h. On obtient, après traitement, 1,242 g (88,1 %) du mélange d'adduits isomères 8X + 8N dans les proportions 25/75 (déterminées par 1H RMN). Eb (0,03) = 75-80°C (four à boules). rf : 0,62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). IR (film) : 3090, 2990, 2920, 2880, 1730, 1590, 1480, 1470, 1400, 1380, 1340, 1260, 1060, 1020, 850, 790, 720. Anal. : C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S (282,4442). Calc. % : C 68,04 H 9,27 S 11,35. Tr. % : C 67,57 H 9,38 S 11,71. SM-CPG : décomposition dans l'injecteur.

**Endo-tertiobutylthio-2 bicyclo (2,2,1) heptène-6 exo-carboxylate de tertibutyle-2 8Y :**

1H RMN : 6,32 (d d, H5, J5-6 = 5,6 et J4-5 = 3,0) ; 6,21 (d d, H6, J5-6 = 5,6 et J1-6 = 3,0) ; 3,58 (m, H1) ; 3,33 (d d, H3X, J3X-3N = 11,4 et J3X-4 = 4,8) ; 2,98 (m, H4) ; 2,30 (m, H7a) ; 2,11 (m, H7b) ; 1,49 (s, 9H12) ; 1,37 (s, 9H9) ; 1,33 (d d, H3N, J3N-3X = 11,4 et J3N-4 = 3,2). 13C RMN : voir tableau 8.

**Exo-tertiobutylthio-2 bicyclo (2,2,1) heptène-5 endo-carboxylate de tertibutyle-2 8N :**

1H RMN : 6,29 (d d, H5, J5-6 = 5,7 et J4-5 = 2,8) ; 6,07 (d d, H6, J5-6 = 5,7 et J1-6 = 2,8) ; 3,16 (m, H1) ; 2,98 (m, H4) ; 2,84 (d d, H3X, J3X-3N = 11,6 et J3X-4 = 4,6) ; 2,73 (d d, H3N, J3X-3N = 11,6 et J3N-4 = 3,0) ; 2,23 (m, H7a) ; 2,15 (m, H7b) ; 1,44 (s, 9H12) ; 1,40 (s, 9H9). 13C RMN : voir tableau 8.

**3) Cycloadditions catalysées du cyclopentadiène avec les oléfines 4a-d**

**Conditions générales**

On place 1 mmole d'AlCl<sub>3</sub> (135 mg) sublimé, broyé en poudre fine, dans 2 ml de benzène anhydre. On refroidit dans la glace et additionne goutte à goutte un mélange de 2 mmoles d'oléfine, 20 mmoles (1,32 g) de cyclopentadiène et 1 ml de benzène. On agite 1 h à 0°C puis 3 h à 20°C. On ajoute alors 20 ml d'éther humide, 2 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium et filtre sur laine de verre. Le filtrat est lavé 2 fois avec 10 ml de solution de chlorure d'ammonium puis 10 ml d'eau. On sèche sur sulfate de sodium, filtre et concentre. Le produit brut est distillé au four à boules.

**Avec l'oléfine 4a**

661 mg d' $\alpha$ -méthylthio-acrylate de méthyle 4a conduisent à 675 mg (68,2 %) d'adduits isomères 5X + 5N. Le spectre de 1H RMN montre qu'il s'agit essentiellement de l'adduit 5N (COOME endo) contenant au maximum 3% d'isomère 5X.

**Avec l'oléfine 4b**

872 mg d' $\alpha$ -tertiobutylthio-acrylate de méthyle 4b conduisent à 691 mg (57,5%) d'adduits isomères 6X+6N. Le spectre de 1H RMN montre que les isomères 6X/6N sont présents dans les proportions 3/97 (COOME endo majoritaire).

**Avec l'oléfine 4c**

868 mg d' $\alpha$ -méthylthio-acrylate de tertibutyle 4c conduisent à 650 mg (54,1 %) d'adduits isomères 7X/7N. Le spectre de 1H RMN montre que les 2 isomères 7X/7N sont présents dans les proportions 55/45 (SME endo majoritaire).

## Avec l'oléfine 4d

1,082 g d' $\alpha$ -tertiobutylthio-acrylate de tertio-butyle 4d conduit à 531 mg (37,7%) d'adduits isomères 8X-8N. Le spectre de 1H RMN montre que les 2 isomères 8X/8N sont présents dans les proportions 20/80 (COOtBu *endo* majoritaire).

## Iodolactonisation (réf. 9)

On dissout 2,7 mmoles (500 mg) d'acide *exo*-méthylthio-2 bicyclo (2,2,1) heptène-5 endo-carboxylique-2 résultant de l'hydrolyse de l'ester 5N (cf. mémoire suivant) dans 5 ml d'eau et ajoute 6,0 mmoles (500 mg) d'hydrogénocarbonate de sodium. On chauffe à 60°C jusqu'à dissolution complète puis laisse revenir à température ambiante. On additionne alors goutte à goutte, sous agitation, une dissolution de 2,7 mmoles (690 mg) d'iode et de 8,1 mmoles (9 g) d'iodure de potassium dans 5 ml d'eau. On agite encore 15 mn, filtre, lave le précipité, le sèche et le recristallise dans l'acétate d'éthyle. On obtient 680 mg (80,1%) de l'iodo-lactone 9. F = 104°C (acétate d'éthyle). IR (KBr) : 2980, 2960, 2930, 2870, 1780, 1430, 1220, 1150, 1110, 1060, 1000, 650. Anal. : C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>S (310,1532). Calc. % : C 34,85 H 3,57 I 40,91 S 10,34. Tr. % : C 35,69 H 3,60 I 40,26 S 9,60. 1H RMN : 5,11 (d, H5, J5-6 = 5,0) ; 3,89 (m, H6) ; 3,10 (d, H1, J1-6 = 4,4) ; 2,74 (m, H4) ; 2,44 (d, H3N, J3X-3N = 13,9) ; 2,16 (m, 2H7) ; 2,11 (s, 3H9) ; 1,72 (d, H3X, J3X-3N = 13,9 et J3X-4 = 4,6).

Tableau 8 : Caractéristiques spectroscopiques de RMN du 13C des adduits 5 à 8.

Adduits	R	R'	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	CO <sub>2</sub> R	SR'	
5X	Me	Me	48,23	57,02	37,55	42,25	133,30	138,37	48,42	174,26	52,50	13,93
5N	Me	Me	48,16	57,25	38,73	42,37	134,35	139,40	47,16	173,06	51,93	13,82
6X	Me	tBu	51,14	57,55	40,66	41,78	133,96	138,00	48,31	176,22	51,87	46,20 31,54
6N	Me	tBu	51,87	57,33	40,56	43,11	133,57	139,62	47,81	174,67	52,39	46,70 31,74
7X	tBu	Me	48,12	57,92	37,46	42,22	133,48	138,40	48,29	172,82	80,95	27,57 13,85
7N	tBu	Me	47,59	57,65	38,68	42,42	134,28	139,16	47,22	171,68	80,65	27,79 13,71
8X	tBu	tBu	51,48	58,79	40,44	41,67	134,28	138,05	48,13	175,00	81,19	27,98 46,27 31,97
8N	tBu	tBu	52,33	58,87	40,11	43,29	133,86	139,19	47,91	173,53	80,77	28,04 46,94 32,31

**Remerciements** : Les auteurs remercient les Professeurs R. Sustmann et H.G. Viehe pour de fructueuses discussions et le C.N.R.S. pour son aide financière.

## REFERENCES ET NOTES

- 1 - Partie V : Boucher, J.L. ; Stella, L. *Tetrahedron*, **1986**, 42, 3871.
- 2 - a) Kokube, Y. ; Fueno, T. ; Furukawa, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 6548. b) Alder, K. ; Stein, G. *Angew. Chem.*, **1937**, 50, 510. c) Cristol, S.J. ; Seifert, W.K. ; Soloway, S.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2351.
- 3 - a) Hoffmann, R. ; Woodward, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4388. b) Woodward, R.B. ; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781.
- 4 - a) Berson, J.A. ; Hamlet, Z. ; Mueller, W.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 297. b) Fleming, I. ; Michael, J.P. ; Overman, L.E. ; Taylor, G.F. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1313. c) Trost, B.M. ; Vladuchick, W.C. ; Bridges, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3548 et 3554. d) Alston, P.V. ; Ottenbrite, R.M. ; Shillady, D.D. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4075. e) Alston, P.V. ; Ottenbrite, R.M. ; Gordon, M.D. ; Cohen, T. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5051. f) Fleming, I. ; Gianni, F.L. ; Mah, T. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 881. g) Herndon, W.C. ; Hall, L.H. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3095. h) Fox, M.A. ; Cardona, R. ; Kiwiol, N.J. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1469.
- 5 - Boucher, J.L. ; Stella, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 276.
- 6 - a) Gundermann, K.D. ; Thomas, R. *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1263. b) Gundermann, K.D. ; Schulze, H. *Chem. Ber.* **1961**, 94, 3254.
- 7 - a) Owen, L.N. ; Somade, H.M.B. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1030. b) Marvel, C.S. ; Dec, J. ; Cooke, H.G. ; Cowan, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 3495. c) Marvel, C.S. ; Cowan, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 3156.
- 8 - a) Dilling, W.L. ; Kroening, R.D. ; Little, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 928. b) Davis, J.C. ; Van Auken, T.V. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3900.
- 9 - Van Tamelen, E.E. ; Shamma, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2315.
- 10 - Mellor, J.M. ; Webb, C.F. *J. Chem. Soc. Perkin II.* **1974**, 17.
- 11 - a) Bernardi, F. ; Mangini, A. ; Epiotis, N.D. ; Larson, J.R. ; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7465. b) Carrupt, P.A. ; Vogel, P. Communication personnelle : calculs ab initio avec la base STO-3G, géométrie optimisée par la méthode de Davidson, W.C. *Mathematical programming*, **1975**, 9, 1.
- 12 - Boucher, J.L. ; Stella, L. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5041.
- 13 - a) Charton, M. ; Charton, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6472. b) Bott, G. ; Field, L.D. ; Sternhell, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5618.
- 14 - a) Dewar, M.J.S. ; Pierini, A.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 203. b) Dewar, M.J.S. ; Olivella, S. ; Stewart, J.J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5771.