

**ADDITION RADICALAIRE D'HALOGENURES DE SULFONYLE. CYCLISATION
ET BIFONCTIONNALISATION DU CYCLOOCTADIENE-1,5 ET DE DIENES-1,6**

I. DE RIGGI, J.-M. SURZUR et M.P. BERTRAND*

Laboratoire de Chimie Organique B - Associé au CNRS n°109
Faculté des Sciences St Jérôme - Av. Escadrille Normandie-Niemen
13397 Marseille Cedex 13

(Received in Belgium 12 September 1988)

ABSTRACT - Radical addition of sulfonyl halides to non conjugated dienes, can lead to bifunctional carbocycles and heterocycles. Addition to 1,5-cyclooctadiene (1,5-COD) and some diallylic derivatives is reported. Scope and limits of the reaction are discussed.

RESUME - L'addition radicalaire d'halogénures de sulfonyle sur des diènes non-conjugués, peut conduire à des carbocycles et des hétérocycles bifonctionnalisés. Ce mémoire décrit l'addition d'halogénures d'arène sulfonyle sur le 1,5-cyclooctadiène (COD-1,5) et divers dérivés diallyliques. Le potentiel et les limites de la réaction sont discutés à la lumière de ces résultats.

INTRODUCTION

L'addition radicalaire des halogénures de sulfonyle sur les oléfines (1), les alcynes (1h, 2-24), les diènes et les énynes conjugués (1c-e, 1h, 2a, 3, 4, 5) et les allènes (4) a été abondamment étudiée. Paradoxalement, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de l'addition sur des diènes non conjugués. Dans les travaux les plus anciens, seule la réaction avec le norbornadiène est bien décrite (1a, 2a, 5) (sch. 1).

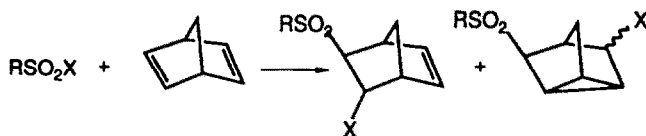


Schéma 1

L'addition du bromure de benzène sulfonyle sur le COD-1,5 a également été rapportée mais la structure de l'adduit n'a pas été élucidée (1h). Récemment, deux mémoires sont parus. Le premier concerne l'addition de bromure d' α -halogénométhane sulfonyle sur divers composés insaturés dont des diènes-1,5 et 1,6 (6). Le second traite de l'addition de bromure de perfluoroalcane sulfonyle sur le diallyléther (7). Aucun d'entre eux n'observe la cyclisation de ces dérivés.

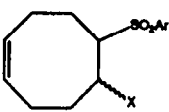
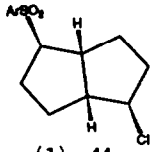
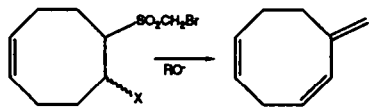
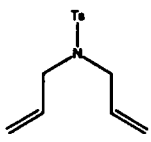
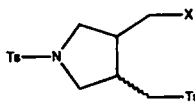
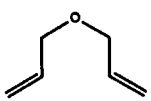
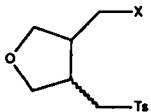
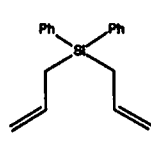
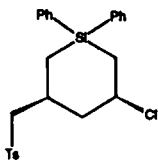
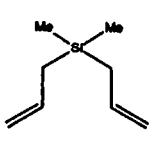
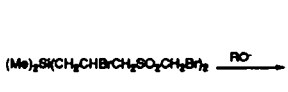
En raison du potentiel synthétique des réactions de cyclisation radicalaire conduisant à des dérivés bi-fonctionnels (8), nous nous sommes intéressés à l'addition d'halogénures de sulfonyle de structure générale $Y-C_6H_4-SO_2X$ sur quelques modèles de diènes non conjugués. Nous décrivons dans ce mémoire les résultats obtenus avec le COD-1,5, la N-tosyl diallylamine, le diallyléther et le diphenyldiallylsilane.

RESULTATS

Nous présentons schématiquement ces résultats dans le tableau 1. Pour réaliser ces expériences, nous avons utilisé deux types de protocoles expérimentaux : soit des réactions de photolyse en présence d'AIBN, soit des réactions initiées par CuCl dans les conditions d'ASSCHER et VOFSI (1b-e), dans CH_3CN en présence de chlorhydrate d'amine tertiaire. Dans ce tableau sont mentionnés, à titre de comparaison, deux résultats extraits de la littérature (6).

On observe globalement une plus grande réactivité des bromures que des chlorures, en accord avec leur réactivité relative mesurée vis-à-vis de l'arrachement d'halogène par le radical phényle qui est de 192:1 (9). Aucune réaction ne s'est produite après 10 heures d'irradiation

Tableau 1

Diène	ArSO ₂ X	Conditions expérimentales	Produits (%)	
COD-1,5	<p>TsCl</p> <p>TsBr</p> <p>TsCl</p> <p>pClC₆H₄SO₂Cl</p>	hv ^a		
		hv ^a	-	(1) 44
		CuCl ^b	(2) 55	-
		CuCl ^b	(3) 15	-
			(4) 12	-
	BrCH ₂ SO ₂ Br	hv ^c litt(6)		rdt global 35%
	TsCl	hv ^a		cis : trans
	TsCl	CuCl ^b		0
	TsBr	hv ^a		(5) 40 75 : 25
				(6) 74 77 : 23
	TsBr	hv ^a		cis : trans
			(7) 58	81 : 19
	TsCl	hv ^a		(8) 20
	BrCH ₂ SO ₂ Br 2 eq	hv ^c litt(6)		8%
				rdt global

(a) désigne les réactions réalisées en irradiant à température ambiante dans CH₃CN en présence d'AIBN au moyen d'une lampe Hanau Q81.

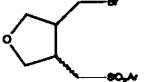
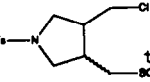
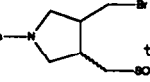
(b) désigne les réactions réalisées à 110°C dans CH₃CN en présence de CuCl et HNEt₃⁺, Cl⁻.

(c) Irradiation dans CH₂Cl₂ avec une lampe à mercure 450W.

d'une solution de TsCl et de N-Tosyl diallylamine en présence d'AIBN. Les meilleurs rendements sont obtenus avec TsBr, dans les conditions (a), en présence d'AIBN.

Notons qu'avec le COD-1,5 on observe soit la formation d'un adduit-1,2 soit celle d'un adduit bicyclique. Avec tous les autres substrats étudiés, on observe des adduits cycliques. L'identification des diastéréoisomères cis et trans est basée sur l'effet observé en RMN ^{13}C (cf. tableau 2). Leurs proportions relatives ont été estimées par RMN ^{13}C . L'augmentation du paramètre RD permet de vérifier que les temps de relaxation des carbones concernés sont voisins dans les deux isomères. La proportion relative est une moyenne réalisée sur tous les C qui ont des glissements chimiques différents dans les deux isomères, en supposant que l'effet NOE est le même dans les deux composés.

Tableau 2 - Glissements chimiques en RMN ^{13}C des isomères cis et trans (réf. TMS)

Adduit	$\delta\text{CH}_2\text{Ts}$	$\Delta\delta$	$\delta\text{CH}_2\text{X}$	$\Delta\delta$	Proportion cis : trans
 cis	54,24		31,05		81 : 19
trans	59,27	5,03	34,43	3,38	
 cis	54,14		42,16		75 : 25
trans	58,92	4,78	44,62	2,46	
 cis	53,89		29,89		77 : 23
trans	58,65	4,76	32,79	2,94	

DISCUSSION

Addition sur le COD-1,5

L'ensemble de cette discussion est résumé sur le schéma 2.

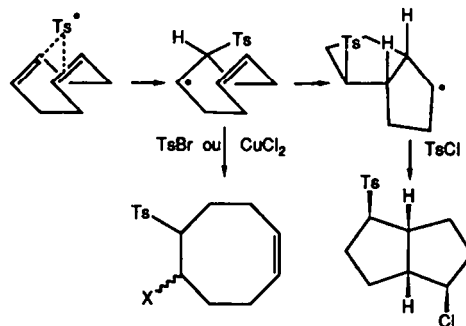


Schéma 2

Les réactions photoinitiées conduisent à un adduit bicyclique avec le chlorure de tosylo et à un mélange d'adduits 1,2 stéréoisomères avec le bromure de tosylo. Dans le cas du chlorure, l'étape de transfert d'halogène est plus lente que la cyclisation du radical alkyle intermédiaire, la situation est inverse dans le cas du bromure. On trouve dans la littérature des comportements analogues pour l'addition radicalaire de dérivés H-Y sur le COD-1,5 ; la nature bicyclique ou non de l'adduit dépend de l'aptitude du réactif à transférer un atome d'hydrogène (10). Au cours des réactions catalysées par les sels de cuivre, le radical alkyle intermédiaire est oxydé par transfert de ligande avec CuCl_2 plus vite qu'il ne s'additionne intramoléculairement sur la double

liaison restante.

L'adduit bicyclique est un stéréoisomère unique. La RMN ne permet pas d'en déterminer la stéréochimie, nous proposons la structure *exo-2* tosyl *exo-6* chloro bicyclooctane (3,3,0) par analogie avec ce qui a été démontré dans la littérature pour d'autres additions radicalaires (11), et notamment pour l'addition de cyanure de sulfonyle (11b) pour laquelle la structure de l'adduit a été déterminée par rayons X. L'approche du radical se ferait par la face interne des systèmes π et la cyclisation placerait le groupe tosyl en *exo*. Le transfert de l'atome de chlore se ferait par la face *exo*, moins encombrée.

Nos résultats sont tout à fait cohérents avec l'obtention exclusive d'un adduit-1,2 lors de l'addition photochimique de $\text{BrCH}_2\text{SO}_2\text{Br}$ sur le même substrat (6).

Dérivés diallyliques

Quelles que soient les conditions expérimentales, nous avons obtenu des adduits cycliques.

La présence d'un hétéroatome d'oxygène dans la chaîne accélère la réaction de cyclisation du radical alkyle correspondant par rapport à celle du radical heptène-6 yle-2 (schéma 3). Il est raisonnable de penser qu'il en est de même en présence d'un hétéroatome d'azote (12).



Schéma 3

Les produits obtenus lors de l'addition sur la *N*-tosyl diallylamine et le diallyléther, montrent que les réactions de cyclisation des radicaux alkyle intermédiaires (cf. schéma 4) sont plus rapides que les réactions de transfert d'halogène et même plus rapides, dans les conditions décrites, que les réactions de transfert de ligande avec CuCl_2 . Ces réactions conduisent exclusivement à des dérivés cycliques à cinq chaînons. La stéréosélectivité comme la régiosélectivité sont en accord avec les résultats antérieurs et avec les prévisions basées sur les modèles stéréoélectroniques (14).

Lorsque $G = 0$, le rapport *cis* : *trans* est de 4 pour l'addition de TsBr , le même rapport est obtenu pour l'addition de CCl_4 catalysée par le Ru(II) et le Rh(III) sur le diallyléther (15). Un rapport identique est observé pour l'addition de l'iodure de perfluoroalkyle sur ce même substrat (16).

Lorsque $G = \text{NTs}$, la stéréosélectivité est du même ordre de grandeur que l'on additionne TsCl ou TsBr . Le rapport *cis* : *trans* de 3 est en accord avec ce qui est observé pour l'addition d'acide thiolacétique sur la *N*-tosyldiallylamine (17). L'addition de CCl_4 sur le *N*-diallylacétamide produit un mélange de stéréoisomères *cis* : *trans* dans le rapport 6 : 1 (15) ; la sélectivité est supérieure à celle observée dans le cas du diallyléther.

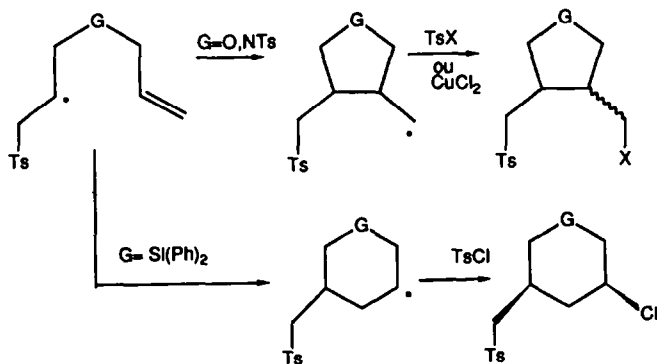


Schéma 4

Il a été démontré que la présence d'un atome de silicium dans la chaîne insaturée ralentit la cyclisation des radicaux alkyle (13, 18). Le silicium influence aussi la régiosélectivité de la réaction : s'il est placé en β du centre radicalaire on observe des traces de cyclisation exo et essentiellement la cyclisation endo (18). L'adduit que nous avons obtenu lors de l'addition du chlorure de tosylo dans les conditions (a) est effectivement un dérivé cyclique à six chaînons dans lequel les substituants TsCH_2 et Cl sont en position cis diéquatoriale, thermodynamiquement favorisé.

Il n'est pas surprenant que l'addition photoinitiée de $\text{BrCH}_2\text{SO}_2\text{Br}$, meilleur agent de transfert d'halogène que le chlorure de tosylo, ne conduise à aucun produit cyclique (6).

CONCLUSION

Les résultats décrits dans ce mémoire montrent que l'addition des halogénures d'arène sulfonyle sur le COD-1,5 et divers diènes de structure diallylique permet l'élaboration de composés cycliques bifonctionnels. La meilleure méthode est l'addition de bromure de tosylo en présence d'initiateur, à condition que l'étape de cyclisation des radicaux alkyle intermédiaires soit plus rapide que l'étape de transfert d'halogène. Dans le cas contraire (témoin la réactivité du COD-1,5 et du diallylsilane), étant donné la nécessité d'utiliser un chlorure de sulfonyle, moins réactif que le bromure, on ne peut espérer que des rendements modestes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés en tubes capillaires sur un appareil Büchi ; ils ne sont pas corrigés. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 avec le TMS comme référence interne, sur des appareils XL 200, Bruker AC 100 et 200.

Les diènes utilisés sont des produits commerciaux, à l'exception de la N-Tosyldiallylamine qui a été préparée par action du chlorure de tosylo sur la diallylamine.

Procédure générale pour les additions photoinitiées (a) :

- Addition du bromure de tosylo sur le COD-1,5 :

Dans un réacteur pyrex sont introduits 0,54 g (5 mmole) de COD-1,5, 1,179 g (5 mmole) de bromure de tosylo dans 140 ml d'acétonitrile, ainsi qu'une quantité 10% molaire d'AIBN. Le réacteur maintenu sous atmosphère inerte est irradié de l'extérieur par une lampe Hanau Q 81. La température ambiante est maintenue par un refroidissement externe. Après 15 h d'irradiation, le résidu obtenu après évaporation du solvant est chromatographié sur colonne de silice. On isole 0,95 g d'un mélange d'adduits stéréoisomères (2), soit un rendement de 55% (la séparation permet d'isoler 0,6 g de l'isomère majeur pur).

F = 118°C.

Anal. Calc. pour $(\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_2\text{S})$: C. 52,48 ; H. 5,58 ; S. 9,34

trouvé C. 52,72 ; H. 5,67 ; S. 9,36

RMN ^1H : 1,70-2,80 (8H, m) ; 2,46 (3H, s) ; 3,28 (1H, dd, J = 11 et 4 Hz) ; 5,15 (1H, t, J = 4 Hz) ; 4,90-6,00 (2H, m) ; 7,31-7,39 ppm (2H, partie AA' d'un spectre AA'XX') ; 7,72-7,80 (2H, partie XX' d'un spectre AA'XX').

RMN ^{13}C : 21,69 (CH_3) ; 22,49 (CH_2) ; 28,65 (CH_2) ; 37,98 (CH_2) ; 50,52 (CH) ; 65,83 (CH) ; 128,89 (CH) ; 129,56 (CH^3) ; 129,75 (CH^2) ; 131,73 (CH^2) ; 134,12 (C) ; 145,01 (C).

Procédure générale pour les réactions catalysées par les sels de cuivre (b) :

- Addition du chlorure de tosylo sur le COD-1,5 :

Dans un bicol de 50 ml sont introduits, 2,16 g (20 mmole) de COD-1,5, 3,81 g (20 mmole) de chlorure de tosylo, 83 mg (3% molaire) de chlorhydrate de triéthylamine ; 40 mg (2% molaire) de CuCl anhydre et 1 g d'acétonitrile. Sous atmosphère d'argon, on agite et on chauffe (110°C) pendant 4h30. La solution est successivement, lavée à l'eau pour éliminer les sels de cuivre et le chlorhydrate, extraite à l'éther puis séchée sur SO_4Na_2 . Le résidu obtenu après évaporation du solvant est chromatographié sur colonne de silice. On isole 0,9 g (Rdt 15%) d'un mélange de deux isomères du chloro-5 tosyl-6 bicyclooctène (3).

Anal. Calc. pour $(\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{S})$: C. 60,28 ; H. 6,40 ; Cl. 11,86 ; S. 10,70

trouvé : C. 60,17 ; H. 6,14 ; Cl. 11,60 ; S. 10,20

RMN ^1H : 1,6-2,9 (11 H, m) ; 2,38 (3H, s) ; 3,4 (dd) et 3,7 (td) l'ensemble des deux signaux intègre pour 1H ; 3,55 (m) et 5,10 (t) l'ensemble des deux signaux intègre pour 1H ; 5,4-6 (2H, dd) ; 7,70-7,79 et 7,73-7,81 (4H, superposition de deux spectres de type AA'XX').

L'intégration relative des signaux à 3,55 et 5,10 ppm indique une proportion relative 2/1 des deux isomères.

- Chloro-2 tosyl-6 bicyclo (3,3,0) octane (1) :

F = 106°C

Anal. Calc. pour $(\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{S})$: C. 60,28 ; H. 6,40 ; Cl. 11,86 ; S. 10,70

trouvé : C. 60,45 ; H. 6,44 ; Cl. 11,12 ; S. 10,90

RMN ^1H : 1,5-2,4 (8H, m) ; 2,45 (3H, s) ; 2,6-3,2 (3H, m) ; 4 (1H, m) ; 7,31-7,39 et 7,73-7,81 (4H, spectre AA'XX').

RMN ^{13}C : 21,65 (CH_2) ; 28,62 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 30,85 (CH_2) ; 34,87 (CH_2) ; 42,93 (CH) ; 55,02 (CH) ; 65,09 (CH) ; 71,55 (CH) ; 128,59 (CH) ; 129,88 (CH) ; 15,59 (C) ; 144,68 (C).

- Chloro-5 p-chlorobenzène sulfonyl-6 cyclooctène (4).

Le produit de la réaction est un mélange de deux stéréoisomères. Une fraction de l'isomère majoritaire pur a pu être isolée :

F = 108°C

Anal. Calc. pour ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$): C. 52,67 ; H. 5,05 ; Cl. 22,21 ; S. 10,04

trouvé : C. 52,94 ; H. 4,98 ; Cl. 22,20 ; S. 10,50

RMN ^1H : 1,5-2,9 (8H, m) ; 3,5 (1H, dd) ; 5,10 (1H, t) ; 5,4-6,1 (2H, m) ; 7,49-7,58 et 7,78-7,86 (4H, spectre AA'XX').

D'après le spectre RMN ^1H du mélange, le deuxième isomère présente à 3,75 ppm (1H, td) et à 4,55 ppm (^1H , m).

RMN ^{13}C : isomère majoritaire : 21,08 (CH_2) ; 22,53 (CH_2) ; 27,10 (CH_2) ; 37,45 (CH_2) ; 57,77 (CH) ; 66,70 (CH) ; 128,83 (CH) ; 129,45 (CH) ; 131,01 (CH) ; 131,89 (CH) ; 135,61 (C) ; 140,88 (C).

RMN ^{13}C : isomère minoritaire (déduite par différence avec le spectre du mélange) : 22,70 (CH_2) ; 24,22 (CH_2) ; 24,74 (CH_2) ; 34,72 (CH_2) ; 59,06 (CH) ; 70,03 (CH) ; 127,20 (CH) ; 129,45 (CH) ; 130,25 (CH) ; 131,09 (CH) ; 138,98 (C) ; 140,29 (C).

- Chlorométhyl-3 tosylméthyl-4 N-tosyl pyrrolidine (5):

Anal. Calc. pour ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ClNO}_2\text{S}_2$):

trouvé : C. 54,35 ; H. 5,47 ; N. 3,17 ; Cl. 8,02 ; S. 14,50

trouvé : C. 54,37 ; H. 5,30 ; N. 3,19 ; Cl. 7,70 ; S. 14,6

RMN ^1H : 2,45 (6H, s) ; 2,3-3,8 (10H, m) ; 7,32-7,40 et 7,68-7,78 (8H, superposition de deux spectres AA'XX').

RMN ^{13}C (isomère majeur) : 21,58 (CH_2) ; 21,67 (CH_2) ; 35,36 (CH) ; 42,16 (CH_2) ; 43,21 (CH) ; 50,28 (CH_2) ; 51,11 (CH_2) ; 54,14 (CH_2) ; 127,59 (CH) ; 127,98 (CH) ; 129,88 (CH) ; 130,19 (CH) ; 133,29 (C) ; 136,03 (C) ; 143,91 (C) ; 145,35 (C).

Le spectre de RMN ^{13}C présente des glissements chimiques différents pour les carbones sp^3 du squelette carboné : 36,41 (CH) ; 44,62 (CH_2) ; 45,68 (CH) ; 50,39 (CH_2) ; 52,86 (CH_2) ; 58,92 (CH_2). Les carbones des deux groupes tosylé ne se différencient pas de ceux de l'isomère précédent.

On remarque que les carbones en α de SO_2 et de Cl sont plus blindés dans l'isomère majoritaire, ce qui indique qu'il s'agit de l'isomère *cis*, en raison de l'effet .

- Bromométhyl-3 tosylméthyl-4 N-tosylpyrrolidine (6):

Anal. Calc. pour ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BrNO}_2\text{S}_2$): C. 49,38 ; H. 4,97 ; N. 2,88 ; S. 13,18

trouvé : C. 49,40 ; H. 4,99 ; N. 2,83 ; S. 13,18

RMN ^1H : 2,45 (6H, s) ; 2,60-3,60 (10H, m) ; 7,31-7,39 et 7,69-7,76 (8H, superposition de deux spectres AA'XX').

RMN ^{13}C (isomère majeur) : 21,58 (CH_2) ; 21,67 (CH_2) ; 29,85 (CH_2) ; 35,85 (CH) ; 43,37 (CH) ; 50,90 (CH_2) ; 51,12 (CH_2) ; 53,89 (CH_2) ; 127,54 (CH) ; 127,94 (CH) ; 129,91 (CH) ; 130,17 (CH) ; 133,22 (C) ; 135,80 (C) ; 143,95 (C) ; 145,38 (C).

L'isomère minoritaire se différencie par les glissements chimiques des C sp^3 du squelette carboné : 32,79 (CH_2) ; 37,36 (CH) ; 45,41 (CH) ; 51,46 (CH_2) ; 52,82 (CH_2) ; 58,65 (CH_2). Dans l'isomère majoritaire les carbones des groupes CH_2Ts et CH_2Br sont plus blindés ; il s'agit de l'isomère *cis*.

- Bromométhyl-3 tosylméthyl-4 tétrahydrofuranne (7):

Anal. Calc. pour ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$): C. 46,85 ; H. 5,14 ; S. 9,62

trouvé : C. 46,83 ; H. 5,23 ; S. 9,60.

RMN ^1H : 2,45 (3H, s) ; 2,60-4,15 (10H, m) ; 7,20-7,40 et 7,65-7,85 (4H, spectre AA'XX').

RMN ^{13}C (isomère majoritaire) : 21,76 (CH_2) ; 31,05 (CH_2) ; 36,88 (CH) ; 44,17 (CH) ; 54,24 (CH_2) ; 71,40 (CH_2) ; 71,72 (CH_2) ; 128,06 (CH_2) ; 130,24 (CH_2) ; 136,09 (C) ; 145,29 (C) ;

Le deuxième isomère présente en RMN ^{13}C des différences de glissement chimique au niveau des carbones du cycle et du carbone du noyau aromatique qui porte le substituant SO_2 , les autres carbones du groupe tosylé ne se différencient pas : 34,43 (CH_2) ; 39,26 (CH) ; 47,19 (CH) ; 59,27 (CH_2) ; 71,98 (CH_2) ; 73,14 (CH_2) ; 136,19 (C).

Les glissements chimiques des carbones des méthylènes des groupes CH_2Br et CH_2Ts sont plus faibles dans l'isomère majoritaire (respectivement 31,05 et 54,24ppm) que dans l'isomère minoritaire (respectivement 34,43 et 59,27 ppm). L'isomère *cis*, où les carbones sont blindés par l'effet , est majoritaire.

- Chloro-3 tosylméthyl-5 diphenylsila-1 cyclohexane (8):

F = 156°C

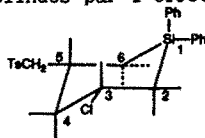
Anal. Calc. pour ($\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ClO}_2\text{SSi}$): C. 65,98 ; H. 5,98 ; Cl. 7,79 ; S. 7,04

trouvé : C. 65,94 ; H. 6,17 ; Cl. 7,70 ; S. 7,20

RMN ^1H (l'analyse du spectre permet d'établir la position *cis* diéquatoriale des substituants Cl et CH_2Ts ; l'attribution complète a pu être réalisée grâce à une séquence COSY) : 0,82 (1H, dd, J = 15 et 13 Hz) - H_2 ax ; 1,53 (1H, t, J = 13,5 Hz) - H_2 ax ; 1,66 (1H, q, J = 12 Hz) - H_4 ax ; 1,84 (1H, dm, J = 15 Hz) - H_2 eq ; 2,14 (1H, dm, J = 13,5 Hz) - H_2 eq ; 2,14-2,40 (2H, m) - H_2 ax, H_4 eq ; 2,45 (3H, s) ; 3,18 (2H, d, J = 6 Hz) - CH_2Ts ; 4,25 (1H, tt, J = 13 et 3,5 Hz) - H_2 ax.

RMN ^{13}C : 17,50 (CH_2) ; 21,63 (CH_2) ; 25,29 (CH_2) ; 30,92 (CH) ; 46,78 (CH_2) ; 59,60 (CH) ; 65,09* ($\text{CH}_2\text{-SO}_2$) ; 127,87 (CH) ; 128,13 (CH) ; 129,95 (CH) ; 130,13 (CH) ; 132,37 (C) ; 134,23 (CH) ; 134,45 (C) ; 134,58 (CH) ; 136,91 (C) ; 144,67 (C).

* L'attribution a été confirmée par irradiation sélective des protons du méthylène à 3,15 ppm.



REMERCIEMENTS : Nous remercions le Dr R. Faure et Mr A. Archavlis pour leur aide dans la résolution des problèmes structuraux par RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - a) Cristol, S.J. and Reeder, J.A., J. Org. Chem., **1961**, 26, 2182-2185; b) Asscher, M. and Vofsi, D., J. Chem. Soc., **1964**, 4962-4971 ; c) Orochov, A. ; Asscher, M. and Vofsi, D., J. Chem. Soc., **1969**, 255-259 ; d) Sinnreich, J. and Asscher, M., J. Chem. Soc., **1971**, 1543-1545 ; e) Asscher, M. ; Vofsi, D. and Katchalsky, A., Belg. **654**, 544, 1963 ; f) Truce, W.E. and Goralski, C.T., J. Org. Chem., **1971**, 36, 2536-2539 ; g) Konyushkin, L.D. ; Derzhinskii, A.R. and Prielezhava, E.N., Ser. Khim., **1977**, 4, 938-941 ; h) Guliev, A.M. ; Lemeshev, A.N. ; Kasimova, S.P. and Nefedov, O.M., Zhur. Org. Khim., **1984**, 20, 2333-2337 ; i) Russel, G.A. and Ngoyiwachai, P., Tetrahedron Letters, **1985**, 4975-4978 ; j) Kalabina, A.V., Zhur. Org. Khim. **1979**, 15, 268-271 ; k) Zakharkin, L.I. and Zhigareva, G.G., Zhur. Org. Khim. **1973**, 9, 891-895 ; l) Skell, P.S. and Mc Namara, J.H., J. Am. Chem. Soc., **1957**, 79, 85-87 ; m) Skell, P.S. ; Woodworth, R.G. and Mc Namara, J.H., J. Am. Chem. Soc., **1957**, 79, 1253-1256 ; n) Takahara, Y. ; Iino, M. and Matsuda, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **1976**, 49, 2268-2271 ; o) Liu, L.K. ; Chi, Y. and Jen, K.Y., J. Org. Chem., **1980**, 45, 406-410 ; p) Kamigata, N. ; Sawada, H. and Kobayashi, M., J. Org. Chem., **1983**, 48, 3793-3796 ; q) Kamigata, N. ; Sawada, H. ; Ozaki, J. and Kobayashi, M., Sulfur Letters **1983**, 1, 131-134 ; r) Kamigata, N. ; Ozaki, J. and Kobayashi, M., J. Org. Chem., **1985**, 50, 5045-5050 ; s) Kameyama, M. ; Kamigata, N. and Kobayashi, M., Chem. Lett., **1985**, 527-528.
- 2 - a) Truce, W.E. ; Goralski, T. ; Christensen, L.W. and Bavry, R.H., J. Org. Chem., **1970**, 35, 4217-4222 ; b) Amiel, Y., J. Org. Chem., **1971**, 36, 3691-3702 ; c) Truce, W.E. and Wolf, G.C., J. Org. Chem., **1971**, 36, 1727-1732 ; d) Amiel, Y., Tetrahedron Letters, **1971**, 661-663 ; e) Amiel, Y., J. Org. Chem., **1974**, 39, 3867-3870.
- 3 - a) Chang, C.H. ; Piscataway, N.J. and Randall, D.I. US Patent 863.383, 1969 ; b) Burger, J.J. ; Chen, T.B.R.A. ; Dewaard, E.R. and Huisman, H.O., Tetrahedron, **1980**, 36, 723-726 ; c) Tanaskov, M.M. and Stadnichuk, M.D., Zhur. Obsch. Khim., **1976**, 46, 2058-2065 ; ibid., **1978**, 48, 1041-1045 ; d) Stadnichuk, M.D. ; Kryukova, T.B. and Petrov, A.A., Zhur. Obsch. Khim., **1975**, 45, 838-843 ; e) Kolosov, E.Yu. and Stadnichuk, M.D., Zhur. Org. Khim., **1982**, 18, 2266-2271.
- 4 - Truce, W.E. ; Heuring, D.L. and Wolf, G.C., J. Org. Chem., **1974**, 39, 238-244.
- 5 - a) Cristol, S.J. and Davies, D.I., J. Org. Chem., **1964**, 29, 1282-1284 ; b) Cristol, S.J. ; Harrington, J.K. and Singer, M.S., J. Am. Chem. Soc., **1966**, 88, 1529-1532.
- 6 - Block, E. ; Aslam, M. ; Eswarakrishnan, V. ; Gebreyes, K. ; Hutchinson, J. ; Iyer, R. ; Laffitte, J.A. and Wall, A., J. Am. Chem. Soc., **1986**, 108, 4568-4580.
- 7 - Huang, W.-Y. ; Chen, J.-L. ; Hu, L.-Q., Bull. Soc. Chim. Fr., **1986**, 6, 881-884.
- 8 - Stork, G., "Current trends in organic synthesis", ed. Nozaki, H., N.Y., 1983, 359-371.
- 9 - Da Silva Corrêa, C.M.M. ; Oliveira, M.A.B.C.S., J. Chem. Soc. Perkin II, **1983**, 711-715.
- 10 - Poutsma, M.L., "Free Radicals", Kochi, J.K., Wiley, 1973, Vol. 2, pp 152-153.
- 11 - a) Wilt, J.W., "Free Radicals", Kochi, J.K., Wiley, 1973, Vol. 1, pp 436-443, et ref. citées ; b) Fang, J.-M. ; Chen, M.-Y., Tetrahedron Letters, **1987**, 2853-2856.
- 12 - Beckwith, A.L.J., Tetrahedron, **1981**, 37, 3073-3100.
- 13 - Beckwith, A.L.J., "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", Landolt-Bornstein, 13, "Radical Reaction Rates in Liquids", Sub. Vol. a. Carbon-centered Radical I, 1984, Springer-Verlag.
- 14 - a) Surzur, J.M. "Reactive Intermediates", ed. Abramovitch, R.A. Plenum Press, New-York, **1982**, vol. 2, ch.2. b) Beckwith, A.L.J., Tetrahedron, **1981**, 37, 3073-3100. c) Butler, G. B., Accounts Chem. Research, **1982**, 15, 370-378.
- 15 - Grugg, R. ; Devlin, J. ; Ramasubbu, A. ; Scott, R.M. ; Stevenson, P., J. Chem. Soc. Perkin I, **1987**, 1515-1520.
- 16 - Brace, N.D., J. Org. Chem., **1979**, 44, 212-217.
- 17 - Padwa, A. ; Nimmegern, H. ; Wong, G.S.K., J. Org. Chem., **1985**, 50, 5620-5627.
- 18 - Wilt, J.W., Tetrahedron, **1985**, 41, 3979-4000.