50376
1970
104

N° d'ordre 205

50.376
1970
104

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur Troisième Cycle

par

Christian LEROY

Maître-ès-Sciences

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR LES SULFURES D'α- ET DE β- TETRAHYDROPYRANNYLE APPLICATIONS

Membres du Jury : MM. C. GLACET, Président
J. LANDAIS, Examinateur
L. BASSERY, Examinateur

Soutenue le 3 Octobre 1970

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Phychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. Le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

.../...

.../...

M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

.../...

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique

.../...

M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Phychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN Justin Nicole	Mathématiques

-:-:-:-:-

Ce travail a été effectué au Laboratoire de CHIMIE ORGANIQUE III de la Faculté des Sciences de Lille- Annappes.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Ch. Glacet pour les conseils précieux qu'il m'a toujours prodigués avec beaucoup de gentillesse, et pour l'interêt qu'il a manifesté à mon égard.

Il a accepté de présider mon jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le Professeur J. Landais, qui a fait preuve d'une grande bienveillance envers moi bien que ce travail ait débordé des activités de son laboratoire et qui me fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Monsieur L. Bassery, mon Directeur de Recherche m'a accueilli dans son laboratoire et m'a donné le goût de la recherche. Son attention constante et ses conseils sont pour beaucoup dans le travail qu'il juge aujourd'hui. Je suis heureux de lui en rendre hommage.

Je remercie également tous les camarades de laboratoire qui m'ont aidé à maintes reprises et tout particulièrement mon ami M. Martin dont la présence à mes côtés a été pour moi une aide précieuse. Qu'ils soient tous assurés de mon amitié.

A mes parents,

en témoignage de ma reconnaissance et de toute mon affection.

PARTIE THEORIQUE.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

Les sulfures d'alcoyle et d'α- ou de β- tétrahydropyrannyle sont maintenant facilement accessibles (1) (2) (3).

Il nous a paru intéressant d'étudier leur comportement en présence d'acide, plus particulièrement en présence d'acide bromhydrique gazeux sec.

R. Paul (4) a ainsi obtenu, à partir d' α-alcoyl tétrahydropyrannes, des composés dibromés 1,5 provenant de l'ouverture du cycle tétrahydropyrannique au niveau de l'hétéroatome.

C'est dans le but d'obtenir des produits analogues, dont les propriétés offrent des perspectives intéressantes en synthèse organique que nous avons réalisé ce travail.

Contrairement à ce que nous pouvions attendre, nous n'avons, que l'on parte des sulfures d'α- ou de β- tétrahydropyrannyle, jamais mis en évidence l'existence de sulfures dibromés. Par contre, nous avons obtenu des composés qui dérivent de ces α- et β- alcoylthio tétrahydropyrannes par des mécanismes bien différents.

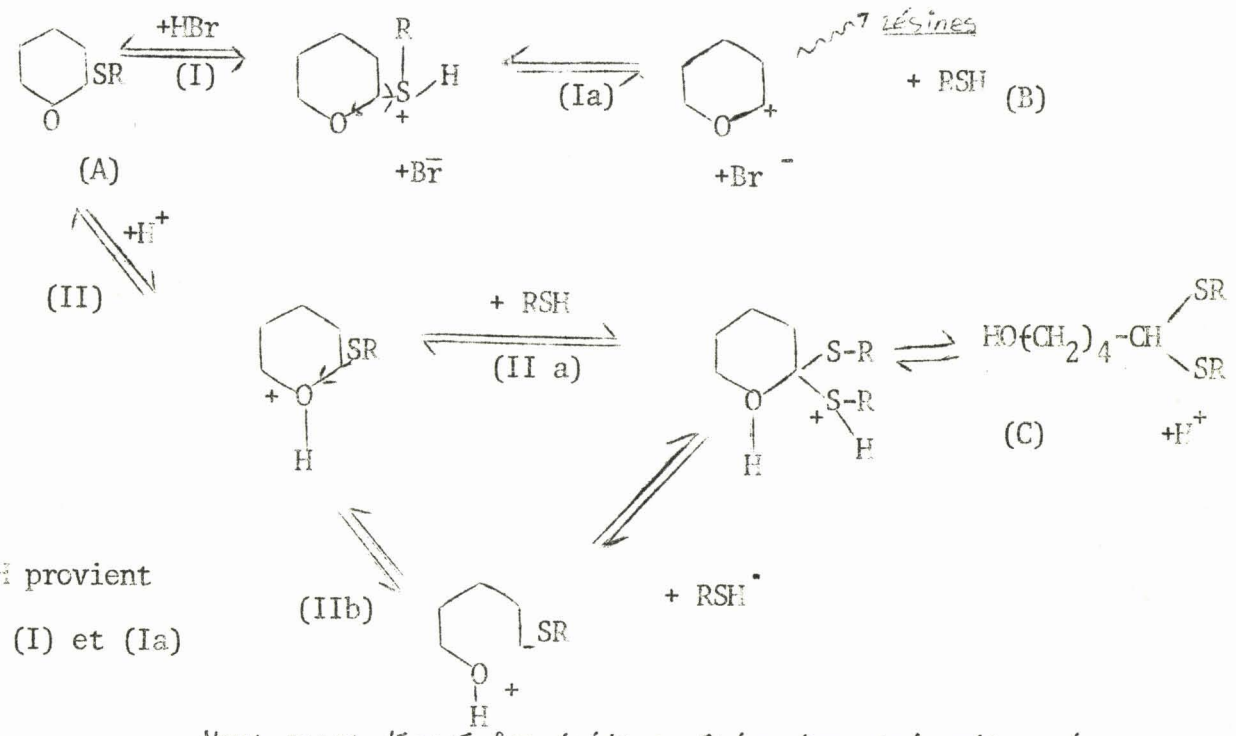
I - ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR LES SULFURES D'ALCOYLE ET D' α-TETRAHYDROPYRANNYLE.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

L'action de l'acide bromhydrique gazeux et sec sur les sulfures d'alcoyle et d' α-tétrahydropyrannyle s'effectue à température ambiante, et sans solvant. Elle conduit aux bis-(alcoylthio)1,1 hydroxy 5 pentanes de formule générale $HO-(CH_2)_4-CH(SR)_2$.

Les rendements sont variables et peu élevés (32 % pour $R = -C_3H_7$*). Leur formation est accompagnée d'abondantes résines.*

Nous proposons l'interprétation suivante qui suppose une suite d'équilibres aboutissant à ces derniers :



• RSH provient de (I) et (Ia)

Nous avons dégagé les faits expérimentaux suivants, qui nous permettent de retenir l'interprétation proposée.

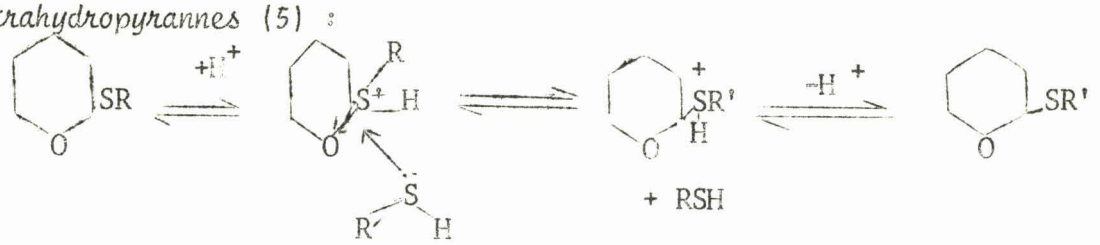
A - EXISTENCE DES EQUILIBRES I ET IA.

Quand nous ajoutons au sulfure de départ (A) une quantité équivalente de thiol correspondant, (B), nous déplaçons l'équilibre (I a) en défavorisant la formation du tétrahydropyrannyl carbonium responsable des résines. Nous obtenons alors (C) avec des rendements nettement supérieurs (80 - 90 %), sans noter de polymérisation. Ceci semble donc confirmer la coupure $C_{\alpha} + S$ dans l'hypothèse de la protonation du soufre.

B - PROTONATION DE L'OXYGENE.

S'il est admis que le soufre se protone plus facilement que l'oxygène, on ne peut cependant pas rejeter l'hypothèse d'une protonation par un acide très fort. En effet, l'emploi de l'acide bromhydrique, ou de l'acide chlorhydrique conduit à une coupure de l'hétérocycle qui ne peut s'expliquer que par polarisation renforcée de la liaison C——O

Par contre, l'emploi de l'acide paratoluènesulfonique, moins fort que HBr et HCl ne donne lieu qu'aux équilibres (I) et (I a). Nous aboutissons alors à une réaction d'échange qui nous permet de remplacer un groupement alcoylthio par un autre. Cette réaction se rapproche alors de l'aminolyse des α -amino-tétrahydropyrannes (5) :

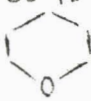


Cette propriété des sulfures d'alcoyle et d'α - tétrahydropyrannyle est intéressante. Elle nous montre en effet que la coupure $C_{\alpha} + S$ a lieu en milieu acide. Elle n'est cependant pas intéressante pour leur synthèse ; l'addition directe du thiol sur le Δ_2 dihydropyranne est plus aisée et donne de meilleurs rendements.

REMARQUE :

Il est vraisemblable que (II a) soit prépondérant par rapport à (II b) quand RSH est le solvant. Dans le cas de la simple réaction entre HBR et *- SR, (II b) doit l'emporter.*

Pour vérifier l'ensemble de ces hypothèses, nous avons réalisé l'expérience suivante : On ajoute au sulfure de départ *- SR un autre thiol R'SH.*

Les équations (I) et (I a), si elles existent, doivent donner les deux sulfures *- SR et*  *- SR'.*

En applicant à ces deux composés les équations (II), (II a) et (II b), les composés suivants : $H\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH(SR)_2$ *sont attendus.*

$$HO\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH(SR)(SR')$$

$$HO\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH(SR')_2$$

Les produits obtenus lors de la manipulation, identifiés par chromatographie en phase vapeur, confirment nos prévisions.

IDENTIFICATION DES COMPOSES (C)

-=-=-=-=-=-=-=-

A - SYNTHESE.

Des composés (C), seul le bis-(éthylthio) 1,1 hydroxy 5 pentane a été synthétisé à notre connaissance.

Charles D. Hurd et W. H. Saunders (6) *ont employé comme produit de départ le thiol et l'* α*-hydroxytétrahydropyranne en équilibre avec l'* ω *-hydroxypentanal. Nous avons repris cette méthode pour resynthétiser nos produits. La formation de bis-(alkylthio)1,1 hydroxy-5 pentane*

s'accompagne d' α-alcoyl tétrahydropyranne dont la quantité obtenue varie avec le temps de réaction et la concentration en acide utilisé.

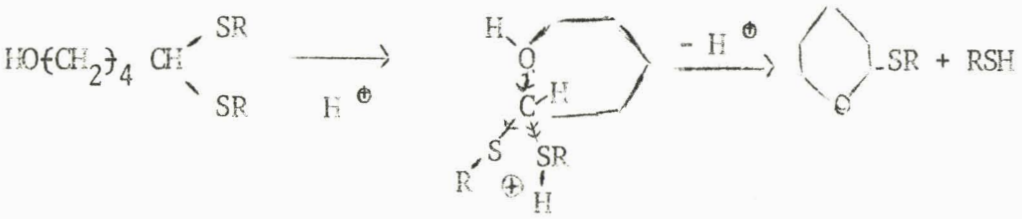
La présence de sulfure d' α -tétrahydropyrannyle est encore prévisible d'après le mécanisme proposé.

B - HYDROLYSE ACIDE ET DECOMPOSITION THERMIQUE.

Elles donnent le sulfure de départ et libèrent une molécule de thiol par molécule de thioacétal ainsi traité.

La décomposition thermique, qui s'effectue en présence de traces d'acide peut s'expliquer de la même manière que celle des sels d'hydroxy-1 dialcoylamino-5 alcanone-7 signalée par D. Couturier et C. Glacet. (7)

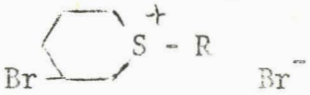
En effet, la présence de deux groupements attracteurs alcoylthio dont l'effet est encore renforcé par la protonation de l'un d'eux rend le carbone qui les porte assez positif pour permettre l'attaque nucléophile de l'hydroxyle suivant :



II - ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR LES SULFURES D'ALCOYLE ET DE β -TETRAHYDROPYRANNYLE.

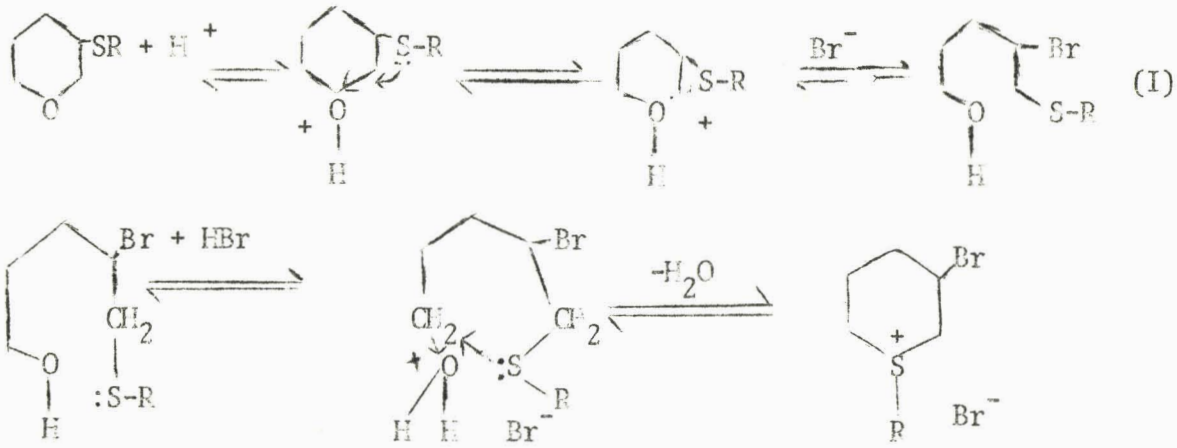
-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

Les sulfures de β -tétrahydropyrannyle ne réagissent pas de la même façon que leurs isomères α-. Bien que nous soyions moins

avancés dans cette étude, nous pouvons cependant apporter des éléments assez sûrs quant à la structure des produits obtenus avec de bons rendements (80 %). Nous les avons identifiés comme des bromures d'alcoyl-1 thionia-1 bromo-3 cyclohexane, de formule générale 

Le passage du courant d'acide bromhydrique sec se fait dans le sulfure de β-tétrahydropyrannyle dissous dans le benzène sec, à température ambiante. La fin de la réaction est marquée par une séparation en deux couches, le produit de réaction constituant la partie inférieure, insoluble dans le benzène.

La formation trouve sa justification dans un réarrangement intramoléculaire faisant intervenir les possibilités d'isomérisation des sulfures α-bromés



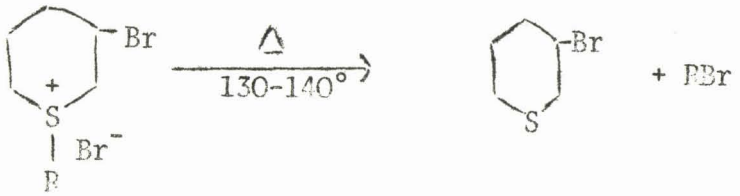
La première partie de ce mécanisme est possible. En effet, les réarrangements de sulfures α-bromés qui donnent des produits plus stables sont connus. De tels intermédiaires de réaction sont souvent proposés dans la littérature (8) (9) (10). La seconde partie semble moins évidente.

En admettant cette étape (II) un sulfure du type $HO-(CH_2)_5-SR$ devrait se cycliser en sel d'alcoyl 1 thionia 1 cyclohexane par action de HBr. La cyclisation de l'éthylthio 1 hydroxy 5 pentane donne bien le sel prévu. La pyrolyse de ce dernier mène bien à la formation des produits

attendus, à savoir le bromure d'éthyle et le tétrahydrothiopyranne que nous avons resynthétisé.

IDENTIFICATION.

Les dosages de soufre, de brome total, de brome à l'état Br^- sont en excellent accord avec la théorie. De plus nous avons utilisé l'analogie entre sulfoniums et ammoniums quaternaires pour élaborer leur structure. La décomposition de ces sels, qui s'effectue à 130 - 140° donne la réaction suivante :



Le bromure d'alcoyle est aisément identifié, et le bromo 3 tétrahydrothiopyranne a été identifié par ses constantes, par les dosages habituels, son spectre RMN et sa sulfone qui présente un point de fusion identique à celui de la sulfone préparée selon (11).

La synthèse effectuée par Edward A. Fehnel est longue. Elle fera l'objet d'une étude ultérieure et permettra d'apporter une preuve de structure définitive.

PARTIE EXPERIMENTALE.

-.-.-.-.-.-.-.-

Les spectres I.R. sont déterminés sur appareil PERKIN ELMER, modèle "21"

Le dosage du soufre est effectué par nos soins à la bombe de Paar.

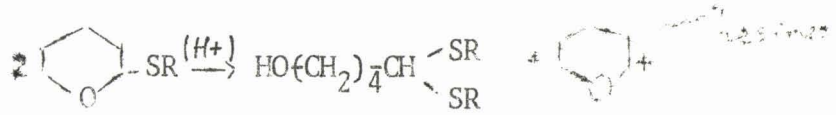
Le mélange acétylant $(CH_3-C^{=O})_2O$ pyridine nous a permis de doser le groupement - OH. Les points de fusion sont pris en tubes sur appareil METTLER FP 1 ou au bloc maquenne électrique pour les produits cristallisés fondant avec décomposition.

Les rendements sont donnés par rapport au sulfure de départ.

PREMIERE PARTIE.

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR LES SULFURES D'ALCOYLE ET D'α-TETRAHYDROPYRANNYLE.

-=-=-=-=-=-=-=-

A - ACTION DIRECTE DE HBr : 

Les essais réalisés selon R. Paul (4) en employant comme solvant l'acide acétique vers 120 - 130° ne nous ont pas donné satisfaction. Dans tous les cas nous avons noté une polymérisation intense et nous n'avons récupéré qu'une très faible quantité de produit.

Pour éviter ceci, nous avons employé la méthode suivante pour tous les sulfures :

Un ballon tricol, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un agitateur à joint de mercure contient le sulfure d'alcoyle et d'α-tétrahydropyrannyle. On y fait circuler un courant de HBr sec tout en maintenant l'agitation. Au cours de la réaction on remarque une élévation de température de l'ordre de 40°. Quand l'effet exothermique a cessé, après environ 2 heures HBr n'est plus consommé. On arrête alors la réaction et le contenu du ballon est traité par l'eau. On extrait 3 fois à l'éther, on réunit les phases éthérées que l'on lave à la soude à 10 %, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, l'éther est chassé au bain marie. Les produits obtenus sont purifiés par distillation et leur pureté vérifiée par chromatographie en phase gaz. (Carbowax 20 M de 1 mètre.)

1) Action de HBr sur le sulfure de méthyle et d'α -tétrahydropyrannyle.

25 g de sulfure de méthyle et d' α-tétrahydropyrannyle sont

soumis 2 h à l'action de HBr. Après les traitements usuels, on récupère 4,5 g de sulfure de départ (Eb_5 = 48° C , n_D^{20} = 1,4922). Transformé 82 % .Rendement en $C_7H_{16}OS_2$: 23 % (6,5 g)

Bis(méthyl thio) 1,1 hydroxy 5 pentane $C_7H_{16}OS_2$

$Eb_{0,5}$ = 105° n_D^{20} = 1,5306 d_4^{20} = 1,078.

R.M. Calc. 51,9 ; tr. 51,2 .

Dosage -OH M. Calc. 180 ; tr. 181,5.

S % Calc. 35,6 ; tr. 35,4.

Spectre I.R. : ν OH (F) à 3330 cm^{-1}

2) Action de HBr sur le sulfure d'éthyle et d' α-tétrahydropyrannyle.

11,17 g de sulfure donnent 3 g de thio acétal. On obtient 2,4 g de sulfure de départ : transformé 79,5 %. Rendement 10 %. (% au transf.)

Bis -(éthylthio) 1,1 hydroxy 5 pentane $C_9H_{20}OS_2$

$Eb_{0,8}$ = 122° n_D^{20} = 1,5177 d_4^{20} = 1,021

R.M. Calc. 61,2; tr. 61,5 ; Litt. $Eb_{0,5}$ = 110° C [ ]

Dosage - OH M. Calc. 208 ; tr. 206 ; Litt. n_D^{20} = 1,5177

S % Calc. 30,7; tr. 30,7 .

Spectre I.R. : ν OH à 3330 cm^{-1}

3) Action de HBr sur le sulfure de propyle et d'α-tétrahydropyrannyle :

13 grammes de sulfure donnent 4,7 g de thioacétal. 2,98 g de sulfure de départ sont recueillis. Transformé 79,5 %. Rendement : 32 %.

Bis -(propylthio) 1,1 hydroxy 5 pentane $C_{11}H_{24}OS_2$

$Eb_{0,9}$ = 135° n_D^{20} = 1,5095 d_4^{20} = 0,994

R.M. Calc. 51,9 ; tr. 51,2

Dosage -OH M. Calc. 236 ; tr. 234

S % Calc. 27,2 ; tr. 27,2.

Spectre I.R. : ν OH à 3330 cm^{-1} (F)

4) Action de HBr sur le sulfure de butyle et d'α-tétrahydropyrannyle.

12,7 g de sulfure donnent 1,08 g de thioacétal. 5,21 g de produit de départ sont isolés. Transformé : 59 %. Rendement 23 %.

Bis -(butylthio) 1,1 hydroxy 5 pentane $C_{13}H_{28}OS_2$

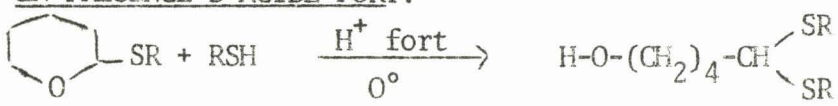
$Eb_{0,5} = 133°$ $n_D^{20} = 1,5048$ $d_4^{20} = 0,970$

R.M. Calc. 79,9 ; tr. 80,3

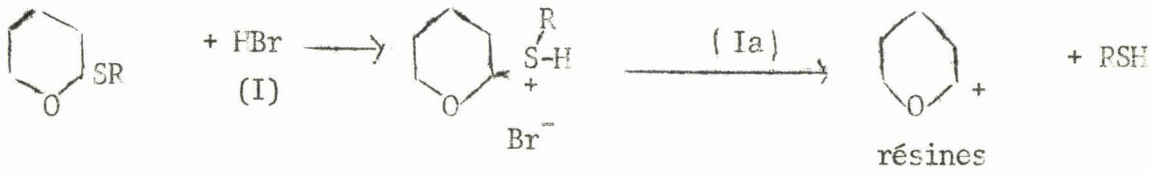
Dosage -OH M. Calc. 264 ; tr. 262

S % Calc. 24,3 ; tr. 24,0

B - REACTION ENTRE UN THIOL ET LE SULFURE D'α-TETRAHYDROPYRANNYLE CORRESPONDANT EN PRESENCE D'ACIDE FORT.



L'action directe de l'acide bromhydrique sur les sulfures d'α-tétrahydropyrannyle donne, outre le thioacétal attendu, de nombreuses résines. L'addition d'un thiol dans le milieu réactionnel doit diminuer celles ci au profit du produit final, si nous admettons que la réaction se fait suivant le schéma :

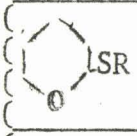


C'est ce que nous avons observé, en opérant de la façon suivante :

Dans un ballon tricol, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit le sulfure d'α-tétrahydropyrannyle. On refroidit le tout dans la glace pour modérer la réaction. Puis, on ajoute une quantité stoechiométrique de thiol et d'acide (HCl commercial) et on laisse la réaction s'effectuer d'elle même. Elle est terminée au bout d'une heure. Dans le cas du sulfure de méthyle et d'α-tétrahydropyrannyle, on met le sulfure dans le ballon, avec l'acide, puis on réalise un barbotage rapide de méthanethiol.

A la fin de la réaction on lave à l'eau, extrait 3 fois à l'éther et les phases éthérées sont d'abord lavées à la soude à 10 % puis une solution saturée de NaCl. On sèche sur sulfate de sodium anhydre, chasse l'éther. Les produits sont purifiés par distillation sous vide.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

$HO(CH_2)_4CH(SR)_2$	R=-CH_3	R=-C_2H_5	R=-CH_3H_7	R=-C_4H_9
Eb_{Pmm} °C	$Eb_{0,5}$=104-105	$Eb_{0,3}$ = 106	$Eb_{0,4}$=117 1	$Eb_{0,5}$=132
n_D^{20}	1,5311	1,5177	1,5093	1,5054
d_4^{20}	1,070	1,020	0,990	0,971
 départ	20g(0,151mole)	14,6g(0,1 mole)	20 g(0,125 mole)	40 g(0,23 mole)
$(HO(CH_2)_4CH(SR)_2$ obtenu	14,08 g (0,78 mole	18,7 g (0,09 mole)	23,4 g (0,98 mole)	46 g (0,174 mole
Transformé %	100 %	100 %	91 %	100 %
Rendement %	52 %	90 %	85 %	76 %
S % Calc....	35,6	30,7	27,2	24,3
S % tr....	34,8	30,7	27,2	24,3
R.M Calc...	51,9	61,2	70,5	79,9
R.M Tr....	52,1	61,5	70,7	80,5
Spectre IR	OH 3330 cl^{-1} (F)	OH 3330 cm^{-1} (F)	OH 3330 cm^{-1} (F)	OH 3330 cm^{-1} (F)

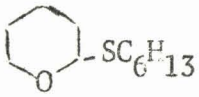
Cette méthode est applicable à la préparation des bis(alcoylthio)1,1 hydroxy 5 pentane avec de bons rendements. Les résultats obtenus confirment bien les hypothèses des étapes (1) et (I a) [cf : partie théorique]

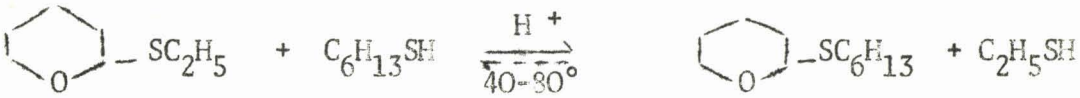
C - MISE EN EVIDENCE DE LA PROTONATION DU SOUFRE

REACTION D'ECHANGE

Cette réaction est favorisée par un milieu peu acide. C'est ce qui justifie l'emploi de l'acide paratoluène sulfonique qui, au contraire de HBr et HCl, ne donne pas l'ouverture de l'hétérocycle.

De la même manière que C. Glacet et D. Véron (5) *ont réalisé la réaction d'aminolyse des α-aminotétrahydropyrannes, nous avons effectué les manipulations suivantes :*

1) Préparation de 

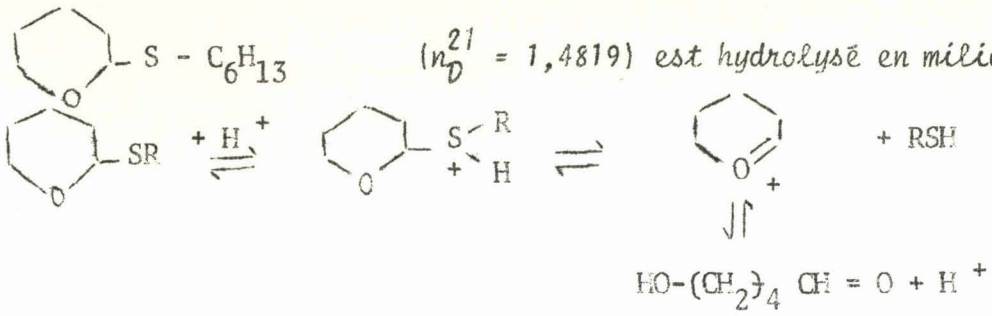


0,25 mole 0,25 mole 0,138 mole

Le rendement en sulfure d'hexyle et d'α-tétrahydropyrannyle est de 55 %. Nous avons opéré sous léger vide (90 - 100 mm Hg) de manière à déplacer l'équilibre en éliminant le thiol le plus volatil. Le catalyseur est constitué de 0,5 g d'acide paratuluène sulfonique. La réaction dure 5 heures.

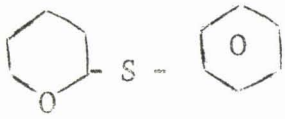
Caractérisation :

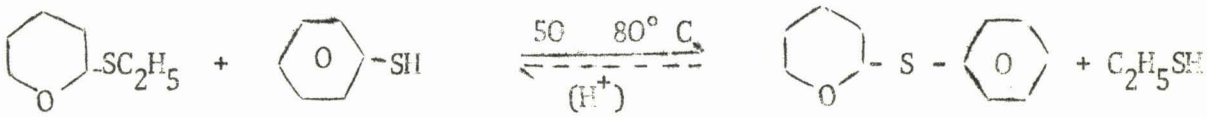
L'éthanethiol recueilli dans le piège est caractérisé par le dinitro-2,4 chlorobenzène (12). Le dérivé obtenu, $C_2H_5 - S - C_6H_3(NO_2)_2 - NO_2$ *présente un point de fusion f = 113,6° C qui ne régresse pas par addition d'un échantillon authentique.*



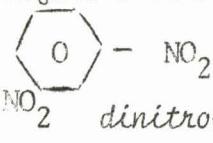
(n_D^{21} = 1,4819) est hydrolysé en milieu acide suivant (13)

L' α-hydroxytétrahydropyranne et l'hexanethiol libérés donnent respectivement des dérivés cristallisés avec la dinitro-2,4 phényl hydrazine (f = 113,5°) et le dinitrochlorobenzène (f = 72,5°). Les points de fusion ne régressent pas par mélange avec des échantillons authentiques.

2) Préparation de 



0,5 mole 0,5 mole 0,285 mole

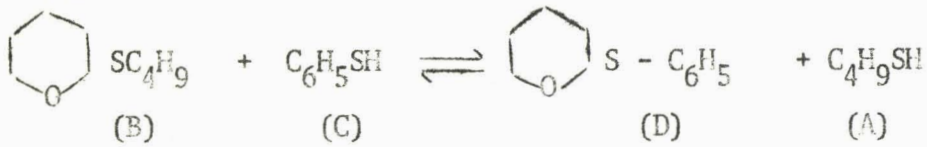
Le rendement en sulfure de phényle et d' α-tétrahydropyrannyle (n_D^{20} = 1,5701) est de 57 grammes (59 %). Le catalyseur est l'acide paratoluène sulfonique (1 g). L'hydrolyse acide du sulfure obtenu nous donne comme précédemment C_6H_5SH caractérisé par C_6H_5 - S -  - NO_2 (f = 119,7° C) et l' ω-hydroxypentanal caractérisé par sa dinitro2,4 phénylhydrazone (f = 113,4°C). Les points de fusion ne régressent pas par addition d'un échantillon de structure certaine.

Ces deux réactions nous montrent bien que la liaison γ C - S $_{\alpha}$ peut se couper en milieu acide. Elles ne sont pas pour autant intéressantes pour la synthèse de sulfures d' α-tétrahydropyrannyle. En effet l'addition directe d'un thiol sur le Δ_2-dihydropyranne donne de meilleurs rendements et est beaucoup plus rapide.

3) Etude de l'équilibre :

Nous venons d'étudier la réaction d'échange à des fins préparatives en déplaçant l'équilibre par élimination d'un des constituants. L'étude détaillée

de l'équilibre ne semblant pas inutile, nous avons envisagé une réaction du type suivant :



Le dosage des différents constituants est effectué par chromatographie en phase vapeur. Nous controlons ainsi progressivement l'avancement de la réaction.

L'appareil utilisé est du type Perkin - Elmer F 20 équipé d'une colonne de 1 mètre garnie de Carbowax 20 M. Nous utilisons toujours les mêmes conditions opératoires pour pouvoir identifier les produits par leurs temps de rétention.

La méthode de dosage consiste à mesurer la hauteur de chaque pic en se référant à des courbes d'étalonnage quantitatif, propres à l'appareil.

Les résultats sont exprimés en pourcentages relatifs dans le mélange Le composé de référence est le butanethiol (A), et on mesure hi/hA en fonction de ni/nA où

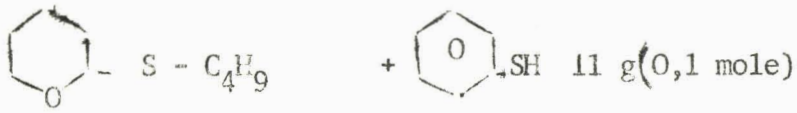
i = (B) h = hauteur de pic ni/nA = rapport massique i/A

(C)

(D)

Résultats:

Les mélanges suivants ont réalisés :



17,3 g (0,1 mole)

On ajoute 2 g d'acide orthophosphorique. La totalité du mélange ainsi préparé est divisée en dix fractions placées en tubes scellés dans une étuve, à 40° C. De temps à autre un tube est ouvert et analysé. Lorsque les chromatogrammes n'évoluent plus, on admet que l'équilibre est atteint. Il faut 12 jours pour atteindre ce stade. Néanmoins nous avons attendu 1 mois pour donner les concentrations

de chaque constituant à l'équilibre qui sont :

(A) = 15,8 % (C) = 19,75 %

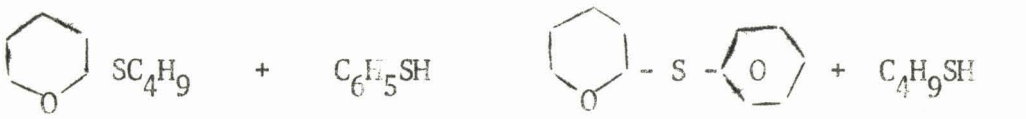
(B) = 30,8 % (D) = 33,6 %

On vérifie que le rapport des masses moléculaires des constituants d'un même membre à l'équilibre est égal à celui des pourcentages :

$$M_B/M_C = 173/110 = 1,57 \text{ ------- } \%B/\%C = 30,8/19,75 = 1,56$$

$$M_D/M_A = 194/90 = 2,15 \text{ ------- } \%D/\%A = 33,6/15,8 = 2,13$$

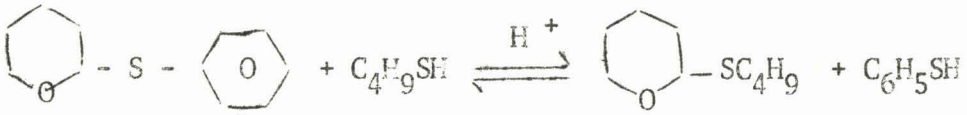
L'équilibre s'écrit donc en moles :



0,51 mole 0,51 mole 0,49 mole 0,49 mole

b) réaction inverse :

D'une manière tout a fait semblable nous montrons que nous obtenons les proportions suivantes :

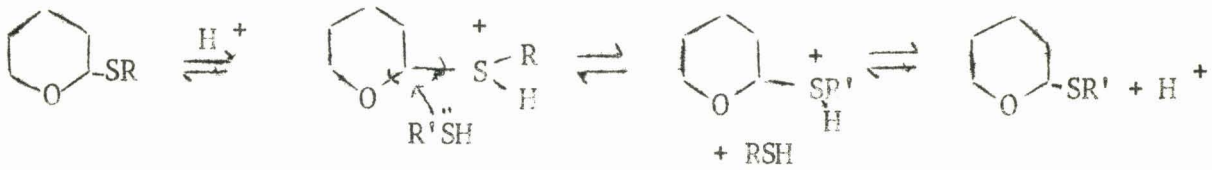


0,57 mole 0,57 mole 0,43 mole 0,43 mole

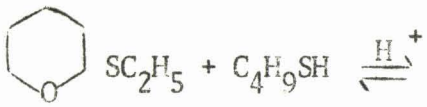
<u>Conclusion</u> :

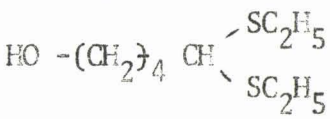
La réaction d'un thiol sur un sulfure d'alcoyle et d' α-tétrahydropyrannyle est réversible et équilibrée.

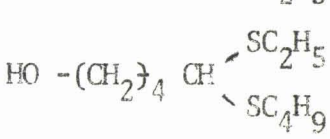
Nous avons vraisemblablement l'équilibre suivant :

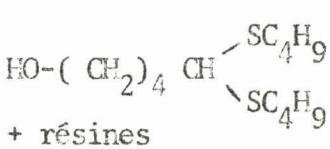


D - VERIFICATION DE L'ENSEMBLE DES HYPOTHESES - ACTION D'UN THIOL SUR UN SULFURE D' α -TETRAHYDROPYRANNYLE CATALYSEE PAR UN ACIDE FORT.









+ résines

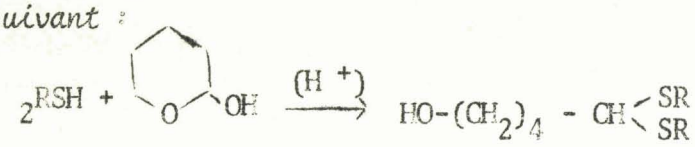
Ces composés sont difficilement séparables par distillation. Nous avons effectué une analyse chromatographique qualitative (Carbowax 20 M 1 mètre) Nous avons identifié les pics correspondants à (A), (C), (D) et (E) par injection de produits purs. Le pic (B) vient s'intercaler entre les pics (A) et (C) et possède la même allure. Ceci nous permet de supposer que nous sommes en présence du thioacétal mixte (E).

E - SYNTHESE DES BIS (ALCOYLTHIO) 1,1 HYDROXY 5 PENTANES SELON (6)

Dans tous les cas les quantités utilisées sont les mêmes . 0,1 mole d' α -hydroxytétrahydropyranne et 0,2 mole de thiol sont mises en présence de 20 cc d'HCl 8 N. Les produits sont laissés en contact à 0° C pendant 2 heures avec agitation puis le contenu du ballon est décanté ; la phase aqueuse est épuisée 2 fois avec 15 cc d'éther, lavée avec 10 cc de NaOH à 10 % et 10 cc d'une solution saturée de NaCl. Après séchage sur sulfate de sodium, l'éther est chassé et le résidu distillé sous vide.

Nous obtenons bien les mêmes composés que par action de HBr sur les sulfures d'alcoyle d' α -tétrahydropyrannyle. Les résultats sont classés dans le

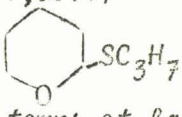
tableau suivant :



$HO-(CH_2)_4-CH(SR)_2$	R = $-CH_3$	R=$-C_2H_5$ (6)	R =$-C_3H_7$	R=$-C_4H_9$
Eb_{PmmHg} en °C	$Eb_{0,5}$ = 104	$Eb_{0,4}$ = 106		$Eb_{0,5}$ = 132
n_D^{20}	1,5300	1,5177		1,4049
d_4^{20}	1,069	1,020		0,970
R M : Calculée	51,9	61,2		79,9
R M : Trouvée	51,6	61,5		80,6
S % : Calculé	35,6	30,7		24,3°
S % : Trouvé	35,4	30,7		24,2
Rendement	57 %	88 %		73 %

Sur le tableau précédent, ne figure pas le bis(propylthio) 1,1 hydroxy 5 pentane. Nous l'avons volontairement laissé de coté et nous allons, à ce propos développer un second point.

Nous avons constaté en effet que lors de la distillation de la phase organique nous obtenions deux produits.

D'une part le thioacétal attendu ($Eb_{0,4}$ = 117° C n_D^{20} = 1,5094) et d'autre part un produit plus léger que nous avons identifié comme  *(Eb_2 = 63° , n_D^{20} = 1,4849) les proportions de sulfures varient avec le temps et la concentration en acide.*

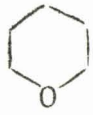
<u>Influence du temps et du milieu acide sur cette réaction</u> :

Les réactions sont toujours effectuées à partir de 0,1 mole d' α-hydroxy tétrahydropyranne et le mode opératoire reste le même.

thiol utilisé	milieu acide	durée	% forme thioacétal	% sulfure (en mole)
C_3H_7SH 0,2 mole	20 cc HCl 8 N	1 heure	28 %	72 %
C_3H_7SH 0,2 mole	20 cc HCl 8 N	2 heures	47 %	53 %
C_4H_9SH 0,2 mole	20 cc HCl 8 N	15 mn	9 %	91 %
C_4H_9SH 0,2 mole	20 cc HCl 8 N	30 mn	13 %	87 %
C_4H_9SH 0,2 mole	20 cc HCl 8 N	45 mn	21 %	79 %
C_4H_9SH 0,1 mole	20 cc HCl 8 N	1 heure	15 %	85 %
C_4H_9SH 0,1 mole	15 cc HCl 2 N	2 heures	traces	100 % (R^+ 53 %)

Nous pouvons déduire de ces expériences que :

- *Il y a ouverture du cycle du sulfure en milieu très acide.*
- *Cette ouverture se fait après la substitution de -OH par RSH.*
- *En milieu peu acide on peut obtenir des sulfures d' α-tétrahydropyrannyle sans ouvrir le cycle. Deux exemples illustrent ceci :*

a) 

$$\xrightarrow[\text{2 heures}]{\text{30 cc HCl 8 N}} \quad HO\,(CH_2)_4\,CH \begin{cases} SC_4H_9 \\ SC_4H_9 \end{cases}$$

OH + $_2C_4H_9SH$ 0,1 mole

20,87 grammes

$Eb_{0,5} = 132°$ $n_D^{20} = 1,4049$

Rendement : 73 %

Il n'y a pas de sulfure.

b) OH + C_4H_9SH $\xrightarrow[\varepsilon\ HCl]{2\ jours}$ SC_4H_9 + H_2O

0,1 mole 0,1 mole

$Eb_{0,3}$ = 63°

n_D^{20} = 1,4829

Rendement : 78 %

La forme "thioacétal" n'apparait pas

La formation de sulfure d'alcoyle et d' α-tétrahydropyrannyle est d'autre part prévisible si on admet toute la suite d'équilibres conduisent aux bis(alcoylthio)1,1 hydroxy 5 pentane (cf : partie théorique).

F - MISE EN EVIDENCE DE LA STRUCTURE.

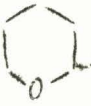
1) Hydrolyse acide :

Les thioacétals obtenus, contrairement aux sulfures d'alcoyle et d' α-tétrahydropyrannyle ne s'hydrolysent que difficilement. La dinitro-2,4 phényl hydrazone de l' ω-hydroxy pentanal précipite alors difficilement, l'acidité du milieu est en effet trop forte. Par neutralisation à la soude jusqu'à pH = 2 et refroidissement dans la glace un précipité abondant d'hydrazone apparait et l'odeur de thiol libéré est nettement perceptible. Le point de fusion f : 113,6° C ne régresse pas par mélange avec un échantillon authentique.

2) Décomposition thermique :

Dans un petit ballon à distiller, on place 5,28 g (1/50 mole) de bis(butylthio)1,1 hydroxy 5 pentane et on chauffe doucement sur toile métallique en présence de 0,05 g d'acétate de plomb.

On distille 1,85 g de C_4H_9SH (n_D^{20} = 1,4423 ; litt. n_D^{20} = 1,4429) Eb = 90° C. Le résidu est lavé à l'eau, puis par 1 cc de NaOH à 10 % extrait à l'éther et séché sur CO_3K_2.

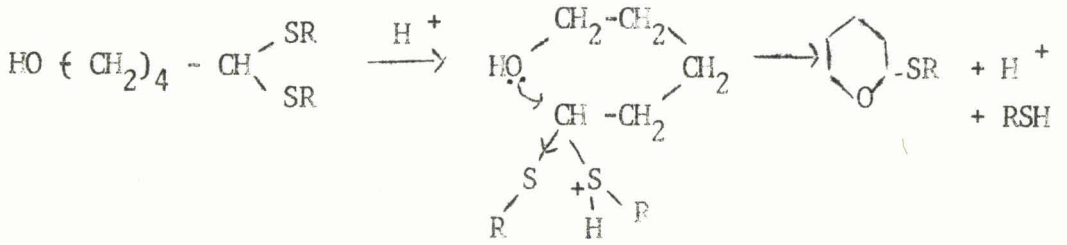
La distillation nous donne 1,3 g (38 % de la théorie) de  SC_4H_9

$Eb_{0,6}$ = 67° C n_D^{20} = 1,4827 caractérisé par hydrolyse acide (13)

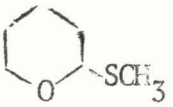
Un autre essai, toujours à partir de 5,28 g de $HO-(CH_2)_4-CH(SC_4H_9)_2$ nous a donné, en utilisant cette fois 1 goutte d'H_3PO_4

- 1,51 g C_4H_9SH (n_D^{20} = 1,4426) Eb = 90° C : 1,79 g
- 2,23 g SC_4H_9 (n_D^{20} = 1,4829 $Eb_{0,6}$ = 67°) Rendement 65 %

La décomposition dans les mêmes conditions des autres thioacétals de la série nous donne les mêmes réactions avec des rendements analogues

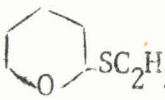


$HO-(CH_2)_4-CH(SCH_3)_2 \xrightarrow[(H_3PO_4)]{T°}$ CH_3SH ($(CH_3-S-C_6H_3(NO_2)_2-NO_2$: f = 128°)

 n_D^{20} = 1,4924 $Eb_{0,8}$ = 30°

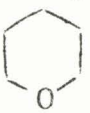
Rdt 60 %.

$HO-(CH_2)_4-CH(SC_2H_5)_2 \xrightarrow[(H_3PO_4)]{T°}$ C_2H_5SH ($C_2H_5S-C_6H_3(NO_2)_2-NO_2$: f = 113,6° C

 n_D^{20} = 1,4871 Eb_7 = 73° C

Rdt = 63 %

$HO-(CH_2)_4-CH(SC_3H_7)_2 \xrightarrow[(H_3PO_4)]{T°}$ C_3H_7SH ($C_3H_7S-C_6H_3(NO_2)_2-NO_2$ f = 81° C)

 SC_3H_7 n_D^{20} = 1,4849 $Eb_{0,8}$ = 52

Rdt = 60 %.

DEUXIEME PARTIE.

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR LES SULFURES D'ALCOYLE ET DE β-TETRAHYDROPYRANNYLE.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

A - ESSAI DANS L'ACIDE ACETIQUE :

On réalise un barbotage d'HBr sec dans une solution de 29,2 g (0,2 mole) de sulfure d'éthyle et de β-tétrahydropyrannyle dans 50 cc d'acide acétique cristallisable, tout en maintenant l'agitation.

On remarque une élévation de température de 45-50°. Lorsque celle ci diminue, le débit d'HBr à la sortie du barboteur est sensiblement le même qu'à l'entrée. On arrête alors le courant de gaz. Le milieu réactionnel est mis sous vide pour éliminer le plus possible d'HBr puis légèrement chauffé au Bain Marie (50°) pour évaporer l'acide acétique.

Le résidu (50,3 g) est lavé à l'eau carbonatée, on extrait 3 fois à l'éther, lave les phases éthérées avec quelques cc. d'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et on chasse l'éther. On constate qu'il ne reste que 3 grammes de produit dans le ballon pour 50 g de produit de départ. On récupère alors la phase aqueuse qu'on concentre au maximum, puis on sèche le résidu visqueux par élimination de l'eau à l'aide du mélange ternaire eau/ alcool/ benzène. Les 43 g d'un composé très visqueux, noir, que l'on essaie de distiller, donnent les fractions suivantes :

fraction	masse	$Eb_{Pmm.}$	n_D^{23}
1	2,47 g	$Eb_{0,9}$ = 54° C	1,5678
2	2,01 g	$Eb_{0,9}$ = 54° C	1,5675
3	3,19 g	$Eb_{0,9}$ = 54-56° C	1,5665
4	3,27 g	$Eb_{0,9}$ = 60° C	1,5637

Nous verrons ultérieurement que ces fractions correspondent à la décomposition du sel de brome et sont constituées de bromo3 tétrahydrothiopyranne.

(fraction n° 3 : S % Calc. : 17,69 ; tr. 17,43

Br % Calc. : 44,10 ; tr. 43,60

Il reste dans le ballon à distiller 20 g d'un produit brun cristallisé. Recristallisé de l'alcool isoamylique, il présente un point de fusion F = 136,5° C (maquenne).

Analyse : S % Calc. pour 11,03 % ; tr. 10,98 %.

Br % $Br(CH_2)_3-CH-CH_2Br$ 55,11 % ; tr. 55,48 %.
S_2CH_5

Ce produit présente les caractères suivants :

solubilité

eau	oui
alcool	oui
ether	non
benzène	non
acétone	non
autres solvants organiques	non

La solubilité dans l'eau, peu commune pour un sulfure, et plus encore pour un dérivé dibromé, nous a laissé penser que nous étions en présence d'un sel, de même formule brute que le produit attendu, mais de structure différente de même que la précipitation par action du nitrate d'argent.

Par ailleurs, les essais dans l'acide acétique ne donnant pas satisfaction, nous avons répété l'opération cette fois dans le benzène sec. Les résultats sont beaucoup plus encourageants.

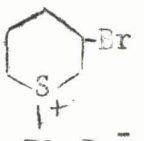
B - ACTION DE HBr SUR LES SULFURES D'ALCOYLE ET DE β-TETRAHYDROPYRANNYLE DANS LE BENZENE.

Le mode opératoire est le même pour tous les sulfures. Un courant de HBr sec passe dans un barboteur contenant le sulfure d'alcoyle et de β-tétrahydropyrannyle en solution dans le benzène sec (25 cc pour 0,1 mole).

On remarque un phénomène exothermique ($\Delta t = 40°$) et, quand celui-ci diminue, HBr n'est plus absorbé. La solution se trouble alors brusquement et il y a séparation en deux couches. La partie supérieure est constituée de benzène, le produit attendu constitue la partie inférieure.

Le sel formé est ensuite décanté, l'acide bromhydrique chassé sous vide. On purifie ensuite par recristallisation.

1) Bromure de méthyl-1 thionia-1 bromo-3 cyclohexane



(1) CH_3 Br^-

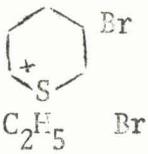
Rendement : 65 %.

Produit recristallisé de l'alcool isoamylique f = 135,3° C (bloc maquenne) soluble dans l'eau et les alcools. Insoluble dans les autres solvants organiques.

Analyse $C_6H_{12}Br_2S$

- S % Calc. : 12.14 ; tr. : 12,21
- Br % Calc. : 57,89 ; tr. : 57,77
- Dosage de brome à l'état Br^- par conductimétrie :
  0,27618 g de produit sont dosés par 20,20 cc d'$AgNO_3$ 0,4911 N soit 1 Br^- par mole de produit (écart = 0,8 %)

2) Bromure d'éthyl-1thionia-1 bromo 3 cyclohexane



Br^- (2)

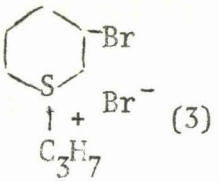
Rendement : 86 %.

Le produit présente après plusieurs recristallisations de l'alcool isoamylique un point de fusion F = 139,4° C (bloc maquenne). Mêmes caractères de solubilité que (1).

Analyse : $C_7H_{14}Br_2S$

- S % Calc. : 11,03 % ; tr. : 11,01 %
- Br % Calc. : 55,11 % ; tr. : 54,78 %.
- Dosage de brome à l'état Br^-
  0,29349 g de produit en solution dans l'eau sont dosés par 20,10cc d'$AgNO_3$ 0,4911 N. Soit 0,987 Br^- pour $1,011\ 10^{-3}$ mole de produit (écart : 2 %).

3) Bromure de propyl-1 thionia-1 bromo 3 cyclohexane

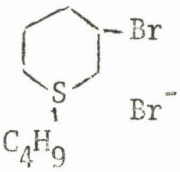


(3)

Le produit est préparé par la même méthode que ses deux homologues précédents. Cependant, si toutes les phases de la réaction sont les mêmes, le produit brut (70 %) n'a encore pu être recristallisé.

Le dosage du brome à l'état ionisé sur le produit brut, purifié sous vide et par plusieurs lavages à l'éther donne les résultats suivants :
Br^- : Calc. 25,16 % ; tr 26,97 %. Ecart 7,2 %

4) Bromure de butyl-1 thionia-1 bromo 3 cyclohexane :



(4)

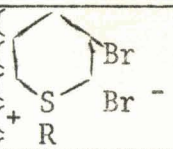
Moins visqueux que les précédents, le produit brut n'a pas pu être recristallisé lui non plus pour le moment. Le rendement est de 90 % en produit non purifié. Au contraire des autres, ce dernier est soluble dans l'acétone. Comme pour le bromure de propyl-1 thionia-1 bromo 3 cyclohexane, nous avons effectué la pyrolyse du produit brut.

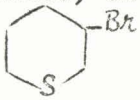
C - PYROLYSE DES BROMURES D'ALCOYL-1 THIONIA-1 BROMO 3 CYCLOHEXANE.

La pyrolyse de ces sels s'effectue à 130-140°. Le sel à pyrolyser est introduit dans un ballon surmonté d'une colonne à distiller.

Les produits volatils sont alors récupérés dans le récepteur et le résidu distillé sous vide.

Les résultats sont classés dans le tableau suivant :

	Quantité	Produits de pyrolyse	
		R Br	
R = CH_3	5,52 g (0,2 mole)	CH_3Br 1 g récupéré dans piège acétone - carboglace	3, 47 g Eb_{15} = 95° C n_D^{24} = 1,5662
R = $-C_2H_5$	6,85 g (0,0236 mole)	C_2H_5Br : Eb = 37-38° C 2,01 g n_D^{23} = 1,4219 d_4^{23} = 1,441	3,92 g Eb_{20} = 99-100° n_D^{24} = 1,5661
R = $-C_3H_7$	6,13 g (0,0217 mole)	C_3H_7Br : Eb = 71° C 2,1 g n_D^{20} = 1,4339 (Litt. 1,4341)	3,06 g Eb_{13} = 93° C n_D^{23} = 1,5665
R = $-C_4H_9$	25,51 g (0,08 mole)	C_4H_9Br 7,5 g (0,0547 mole) Eb = 100-101° n_D^{21} = 1,4388	9,03 g (0,0562 mole) Eb_{13} = 93-94° C n_D^{18} = 1,5681 d_4^{18} = 1,512

La pureté des bromures d'alcoyle est vérifiée en CPV par injection avec du bromure pur. Les fractions correspondant au bromo 3 tétrahydrothiopyranne sont reprises ensemble, lavées à l'eau carbonatée, extraites à l'éther. On sèche sur CO_3K_2 et on distille. Nous avons, pour  *(M = 181,17)*

Eb_{13} = 93° C

n_D^{23} = 1,5662 d_4^{23} = 1,512

Analyse :

R.M. : Calc. : 38,87 ; tr. : 39,10

S % : Calc. : 17,69 ; tr. : 17,69

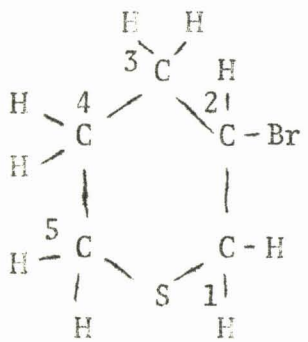
Br % : Calc. : 44,10 ; tr. : 44,36

Sulfone : Elle est préparée suivant (11)

On ajoute à 4,52 g (0,025 mole) de bromo-3 tétrahydrothiopyranne dans 30 cc d'acide acétique glacial 6 ml d'H_2O_2 à 30 % par petites portions pour que la température reste entre 40 et 50°. A la fin de la réaction exothermique on porte à léger reflux 5 mn. On chasse le solvant à T° ordinaire sous vide, et il reste une huile incolore qu'on dilue à l'eau. On cristallise en refroidissant. On obtient un solide cristallisé F = 87° C (2 g = 38 %) (Litt. (11) f = 84-87° C)

Spectre RMN :

dans CCl_4 (référence = TMS)



- δ_1 : doublet à 2,98 ppm J_{1-2} = 7,5 HZ
- δ_2 : massif entre 4,08 et 4,55 ppm
- δ_3 4: massif entre 1,92 et 2,28 ppm
- δ_5 : massif à 2,55 ppm.

D - CYCLISATION D'UN (ALCOYLTHIO)1 HYDROXY 5 PENTANE EN SEL D'ALCOYL-1 THIONIA-1 CYCLOHEXANE.

Pour montrer qu'un sulfure de la forme HO-$(CH_2)_5$-SR peut bien se cycliser ainsi en présence d'HBr, nous avons synthétisé le composé HO$(CH_2)_5$S-C_2H_5 et nous l'avons placé dans les mêmes conditions que les sulfures de β -tétrahydropyrannyle.

- Synthèse de HO$(CH_2)_5$-SC_2H_5

A 20 grammes de chloro 5 pentanol 1 (0,168 mole) on ajoute 0,2 mole

de C_2H_5SNa dans 50 cc d'alcool absolu. Après une nuit d'agitation, on filtre le NaCl formé, on chasse l'alcool, purifie par lavage à l'eau et extraction à l'éther. On sèche sur SO_4Na_2 anhydre et on distille.

$C_2H_5S(CH_2)_5OH$: $Eb_{0,2}$ = 76° C Rdt : 70 %

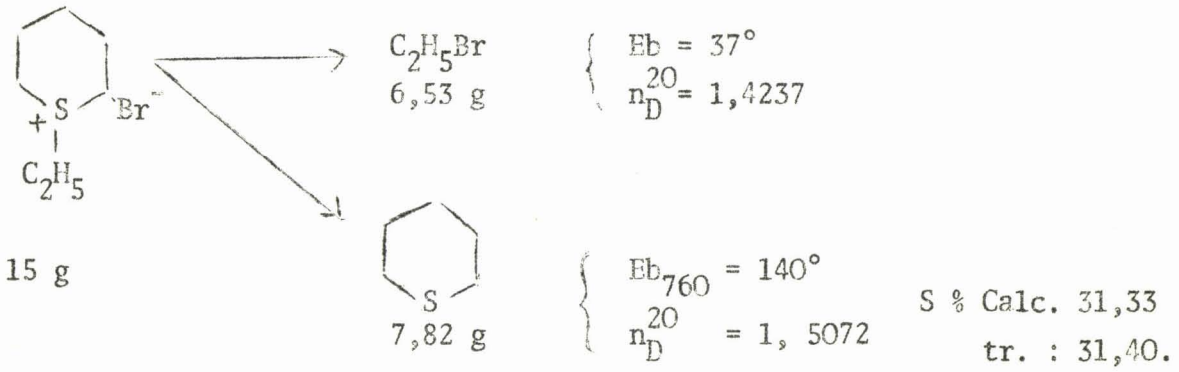
(M = 148,27) n_D^{23} = 1,4823 d_4^{23} = 0,951

R M Calc. : 43,98 ; tr. : 44,38

S % : Calc. : 21,62 ; tr. : 21,68.

Cyclisation par HBr :

10 g de produit sont placés dans les mêmes conditions de réaction avec HBr que les sulfures de β-tétrahydropyrannyle. On récupère 15 g de produit brut qu'on pyrolyse immédiatement.



Le tétrahydrothiopyranne obtenu ne donne qu'un pic en CPV par injection avec du produit authentique préparé par Na_2S + Br $(CH_2)_5Br$.

BIBLIOGRAPHIE.

-.-.-.-

(1) W.E. Parham et M. Delaitch,
J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, p. 4962.

(2) E.L. Eliel, B.E. Nowak, R.A. Daignault,
J. [redacted] Chem. [redacted], 1965, [redacted] p. 2448.
ORG.

(3) M. Martin
Thèse de 3ème cycle. Fac. Sciences de Lille (Oct. 1970)

(4) R. Paul,
Bull. Soc. chim. 1933, (4) 53 p. 1489.

(5) C. Glacet et D. Veron,
C.R. Acad. Sci., 1959, 248, p. 1347.

(6) Ch. D. Hurd et W.H. Saunders,
J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, p. 5324.

(7) D. Couturier et C. Glacet,
C.R. Acad. Sci., 1970, 270 p. 2015.

(8) W.E. Parham, J. Heberling et M. Wynberg,
J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, p. 1169-74.

(9) R.C. Fuson, CC. Price et D. Brunerss,
J. Org. Chem. , 1946, 11, 475.

(10) C.S. Marvel et E.D. Weil,
J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, p. 61.

(11) Edward A. Fehnel,
J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, p. 1569-74.

(12) Bost Turner et J. NOrton,
J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, p. 1985.

(13) G.E. Lienhard et W.P. Jenks,
J. Amer. Chem. Soc.,1966, 88, p. 171.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE