Synthèse et étude de la réactivité de monomères méthacryliques comportant un hétéroatome : étude de leurs propriétés optiques

Florence Caye

▶ **To cite this version:**

Florence Caye. Synthèse et étude de la réactivité de monomères méthacryliques comportant un hétéroatome : étude de leurs propriétés optiques. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1997. Français. NNT : 1997METZ060S . tel-01777237

HAL Id: tel-01777237
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777237

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE

de Doctorat de l'Université de Metz mention Chimie Moléculaire

Présentée par

Florence CAYE

Sujet :

SYNTHESE ET ETUDE DE LA REACTIVITE DE MONOMERES METHACRYLIQUES COMPORTANT UN HETEROATOME

ETUDE DE LEURS PROPRIETES OPTIQUES

Soutenue le 25 Septembre 1997
devant la Commission d'examen

Membres du jury :

M. D. BARILLIER	Professeur, Université de Caen	Rapporteur
M. M. MARRAUD	Professeur, INPL Nancy	Rapporteur
M. J-L. MIELOSZYNSKI	Professeur, Université de Metz	Directeur de thèse
M. D. PAQUER	Professeur, Université de Metz	Directeur de thèse
M. J-M. PAUL	Ingénieur au Centre de Recherches et de Développement de l'Est (CRDE) ELF-ATOCHEM	
M. G. WIDAWSKI	Ingénieur au Centre de Recherches de Saint-Maur-des-Fossés ESSILOR service Matériaux-Verres	

Avant de commencer l'exposé de mon travail, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de le mener à bien.

Je tiens à remercier Messieurs les Professeurs D. PAQUER et J-L. MIELOSZYNSKI pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et avoir dirigé ce travail de recherche.

Pour la confiance qu'ils m'ont accordée et leur précieux conseils, qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également Monsieur A. RIONDEL et Monsieur M. ESCH, Ingénieurs au centre de Recherches et de Développement de l'Est de la société Elf-Atochem pour m'avoir guidé tout au long de ce travail.

Je prie Monsieur M. MARRAUD, Professeur à l'INPL de Nancy et Monsieur D. BARILLIER, Professeur à l'Université de Caen de croire à ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma gratitude.

J'adresse également mes sincères remerciements à la société Essilor et plus spécialement à Monsieur G. WAJS, responsable du Groupe Analyses et Etudes Spéciales et Monsieur G. WIDAWSKI, Ingénieur Recherches et Développement au service Matériaux-Verres pour avoir suivi mon travail et m'avoir accueillie au sein du Centre de Recherches de Saint-Maur-des-Fossés.

Messieurs J-M. PAUL et G. WIDAWSKI ont bien voulu faire partie de la commission d'examen. Je les remercie vivement et tiens à leur exprimer ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont su porter à mes travaux de recherches.

Enfin, je voudrais remercier toutes les personnes du laboratoire, thésards, enseignants et techniciens avec qui j'ai passé trois ans dans la bonne humeur.

SOMMAIRE

Abréviations et notations utilisées

INTRODUCTION p 1

PRESENTATION DU SUJET p 2

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE DE MONOMERES METHACRYLIQUES p 17

A- PREPARATION D'ALCOOLS HETEROCYCLIQUES p 17

I- Synthèse d'aminoalcools cycliques et de (1,3-di)thiacycloalcanols par réaction de cyclisation de Dieckmann p 17

I-1. Introduction-généralités p 17

I-2. Synthèse d'aminoalcools p 19

I-2.1. Préparation de diesters azotés

I-2.2. Cyclisation de Dieckmann et décarboxylation de β-cétoesters

I-2.3. Réduction d'aminocétone cyclique

I-3. Synthèse de thiacycloalcanols et de 1,3-dithiacycloalcanols p 22

I-3.1. Préparation de thiacycloalcanols

I-3.2. Préparation de 1,3-dithiacycloalcanols

II- Synthèse d'un alcool hétérocyclique polyazoté et de dithiacycloalcanols par réaction de condensation intermoléculaire p 27

II-1. Synthèse d'un cycle diazoté p 27

II-2. Synthèse de 1,4, 1,5 et 1,6-dithiacycloalcanols p 28

I-2.1. Condensation d'un dithiol sur la dichloroacétone

I-2.2. Réduction de 1,4 et 1,5-dithiacycloalcanones

III- Préparation de cycles contenant la fonction disulfurée (S-S) p 29

IV- Synthèse de 1,3-dithiane et 1,3,5-trithiane fonctionnalisés à partir de 1,3-dithiane et 1,3,5-trithiane p 31

IV-1. Introduction-généralités p 31

IV-2. Hydroxyalkylation du 1,3-dithiane p 32

IV-2.1. Synthèse préalable du 1,3-dithiane

IV-2.2. Préparation de l'anion lithié du 1,3-dithiane

IV-2.3. α-hydroxyalkylation

IV-2.4. β-hydroxyalkylation

IV-3. Hydroxyalkylation de 1,3-dithiane alkylés p 34

I-4.3.1. Synthèse de 1,3-dithiane alkylés

I-4.3.2. α-hydroxyalkylation et β-hydroxyalkylation

IV-4. Réaction d'α-hydroxyalkylation de thioalkyl-1,3-dithiane et du 1,3,5-trithiane p 35

IV-4.1. Introduction

IV-4.2. Synthèse de thioalkyl-1,3-dithiane

IV-4.3. Réaction d'α-hydroxyalkylation du 2-thiométhyl-1,3-dithiane

IV-4.4. Réaction d'α-hydroxyalkylation du 1,3,5-trithiane

B- SYNTHESE DE DI(ALKYLTHIO)METHANE ET TRIS(ALKYLTHIO) METHANE α-HYDROXY-ALKYLES p 37

I- Introduction p 37

II- Synthèse de dithioacétals symétriques p 38

II-1. Préparation du di(phénylthio)méthane et du di(benzylthio)méthane

III- Synthèse de dithioacétals dissymétriques p 39

III-1. Préparation du composé thiochlorométhylé
III-2. Condensation d'un mercaptan sur le dérivé thiochlorométhylé

IV- Réaction d'hydroxyalkylation de di(alkylthio)méthanes p 40

V- Hydroxyalkylation de tris(alkylthio)méthanes p 41

C- SYNTHESE DE 1,3-DITHIOACETALS A PARTIR D'HYDROXYCETONES p 41

I- Introduction-généralités p 41

II- Accès à des dérivés du 1,3-dithiane et 1,3-dithiolane par réaction de protection d'hydroxycétones p 42

III- Synthèse de 1,3-dithioacétals non cycliques par réaction de thioacétalisation p 44

IV- Synthèse de 1,3-dithioacétals par réaction de dimercaptans cycliques sur l'hydroxyacétone p 46

IV-1. Préparation du 2,3-bicyclo [2,2,1] heptane dithiol
IV-2. Réaction de thioacétalisation

D- SYNTHESE D'ESTERS METHACRYLIQUES ET METHACRYLAMIDES p 48

I- Synthèse d'esters méthacryliques par condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool p 48

I-1. R est un cycle oxygéné
I-2. R est un cycle azoté
I-3. R est un cycle soufré
I-4. R comporte une fonction 1,3-dithioacétal non cyclique ou tris(alkylthio)méthane

II- Préparation de méthacrylamides par condensation du chlorure de méthacryloyle sur une amine p 54

E- PREPARATION DE THIOESTERS METHACRYLIQUES p 55

I- Synthèse du 2-thiophènethiol p 55

II- Préparation du 2,5-dimercaptométhyl-1,4-dithiane p 55

III- Préparation de mercaptans à partir de substrats fonctionnels p 57

III-1. Synthèse de mercaptans à partir d'alcools : utilisation du réactif de Lawesson

IV- Synthèse de thioesters méthacryliques p 59

IV-1. Description des différents méthodes
IV-2. Etude des réactions utilisant l'acide méthacrylique et l'anhydride méthacrylique
IV-2.1. Procédé utilisant l'acide méthacrylique
IV-2.2. Thioestérification de l'acide méthacrylique via l'activation de la fonction acide
IV-2.3. Conclusion
IV-2.4. Procédé utilisant l'anhydride méthacrylique
IV-2.5. Conclusion
IV-3. Thioestérification des mercaptans 49, 51, et 53a-e

F- SYNTHESE DE BICYCLES SOUFRES p 67

I- Bibliographie p 67

II- Synthèse de l'endo-4-bromo-6-thiabicyclo [3.2.1] octane p 69

III- Synthèse de l'(endo, endo)-9-thiabicyclo [3.3.1] nonane-2,6-diol p 71

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE LA REACTIVITE p 72

I- Présentation p 72

II- Déthioacétalisation de dérivés 1,3-dithioacétals méthacryliques p 74

II-1. Introduction-généralités
II-1.1. Hydrolyse utilisant les sels de mercure au degré d'oxydation II
II-1.2. L'hydrolyse oxydante
II-1.3. Hydrolyse alkylante
II-2. Essais de déthioacétalisation
II-2. Utilisation d'oxyde de mercure comme agent de déthioacétalisation
II-3. Déthioacétalisation de di(alkylthio)méthanes

III- Hydrolyse et alcoolyse de dérivés méthacryliques de thioalkyl-1,3-dithiane p 83

IV- Hydrolyse de dérivés méthacryliques de triméthyl trithioorthoesters p 84

V- Réaction de désulfurisation p 85

VI- Réaction d'oxydation du soufre : accès aux sulfoxydes et sulfones p 87

VI-1. Synthèse de sulfoxydes
VI-2. Synthèse de sulfones

VII- Réaction de Pummerer appliquée aux sulfoxydes précédemment synthétisés p 91

VII-1. Introduction - Généralités
VII-2. Régio et stéréosélectivité
VII-3. Description des différentes réactions de Pummerer
VII-3.1. Anhydride acétique
VII-3.2. Anhydride trifluoroacétique
VII-4. Portée et limitations de la méthode
VII-5. Etude de la réaction de Pummerer appliquée à nos substrats
VII-5.1. Utilisation d'anhydride acétique
VII-5.2. Utilisation d'anhydride trifluoroacétique

TROISIEME PARTIE : ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES MONOMERES

I- Généralités : l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe p 98

II- Etude de l'influence de la structure du monomère sur les propriétés optiques p 99

II-1. Influence de la nature de l'hétéroatome sur les propriétés optiques
II-1.1. Dans la chaîne estérifiante
II-1.2. Dans le cycle
II-2. Etude de composés azotés. Evaluation de divers paramètres
II-2.1. Présence d'azote dans le cycle
II-2.2. Etude d'acrylamides
II-3. Etude de dérivés soufrés
II-3.1. Comparaison entre différents cycles soufrés
II-3.2. Etude d'une fonction particulière dans un cycle : la fonction disulfure
II-3.3. Influence du ratio S/C dans une structure non cyclique
II-3.4. Etude de structures de type 1,3-dithioacétal non cyclique. Influence d'un noyau aromatique sur les propriétés optiques

III- Construction d'un diagramme d'Abbe p 107

IV- Conclusion p 108

CONCLUSION GENERALE p 109

PARTIE EXPERIMENTALE p 111

Indications générales p 111

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE DE MONOMERES METHACRYLIQUES p 112

A- SYNTHESE D'ALCOOLS HETEROCYCLIQUES p 112

I- Synthèse d'aminoalcools par réaction de cyclisation de Dieckmann p 112

I-1. Synthèse de diesters azotés
I-2. Réaction de cyclisation de Dieckmann
I-3. Décarboxylation de β-cétoesters
I-4. Réduction de cétone : utilisation de borohydrure de sodium

II- Synthèse de thiacycloalcanols et de 1,3-dithiacycloalcanols par réaction de cyclisation de Dieckmann p 116

II-1. Synthèse des diesters
II-2. Cyclisation de Dieckmann des différents diesters
II-3. Décarboxylation de β-cétoesters en milieu acide
II-4. Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium

III- Synthèse d'un alcool hétérocyclique polyazoté et de dithiacycloalcanols par condensation intermoléculaire p 123

III-1. Préparation d'un cycle diazoté
III-2. Synthèse de 1,4 et 1,5-dithiacycloalcanols

IV- Préparation de cycles soufrés comportant la fonction disulfurée S-S p 125

IV-1. Réaction d'oxydation du soufre : préparation de disulfures
IV-2. Préparation des 1,2-dithiacyclopentan-4-ol et 1,2-dithiacyclohexan-2-ol

V- Hydroxyalkylation du 1,3-dithiane p 126

V-1. Synthèse du 1,3-dithiane
V-2. Préparation du 2-méthyl-1,3-dithiane et du 2-éthyl-1,3-dithiane
V-3. Réaction d'addition d'un électrophile sur le 1,3-dithiane et les dérivés alkylés du 1,3-dithiane
V-4. Synthèse du 2-thiométhyl-1,3-dithiane par addition d'un disulfure sur l'anion lithié du 1,3 dithiane
V-5. Addition d'un électrophile sur le 2-thiométhyl-1,3-dithiane

VI- Réaction d'α-hydroxyalkylation du 1,3,5-trithiane p 133

B- PREPARATION DE DI(ALKYLTHIO)METHANE ET TRIS(ALKYLTHIO) METHANE α-HYDROXYALKYLES p 134

I- Synthèse de di(alkylthio)methanes symétriques p 134

I-1. Synthèse de di(alkylthio)méthanes par réaction d'addition d'un mercaptan sur le formaldéhyde
I-2. Synthèse de di(alkylthio)méthanes par réaction d'addition du thiol sur le dichlorométhane (catalyse par transfert de phase)

II- Synthèse d'un di(alkylthio)méthane dissymétrique : l'éthylthio, phénylthio-méthane p 135

II-1. Synthèse de composés thiochlorométhylés
II-2. Réaction de substitution nucléophile d'un mercaptan sur un dérivé chloré

III- α-hydroxyalkylation de di(alkylthio)méthanes p 136

IV- Réaction d'α-hydroxyalkylation de tris(alkylthio)méthanes p 137

C- SYNTHESE DE DERIVES DU 1,3-DITHIOACETALS A PARTIR D'HYDROXY-CETONES p 138

I- Synthèse du bicyclo [2.2.1] heptan-2,3-dithiol p 138

I-1. Addition de soufre sur le norbornène
I-2. Réduction du trithiépane : obtention du dimercaptan

II- Synthèse de 1,3-dithioacétals cycliques par réaction d'addition d'un dimercaptan sur une cétone p 139

III- Synthèse de 1,3-dithioacétals non cycliques par réaction de thioacétalisation p 142

III-1. Thioacétalisation en présence d'un acide de Lewis
III-2. Thioacétalisation en présence de résine Amberlist 15
III-3. Thioacétalisation en présence triméthylchlorosilane
III-4. Protection de l'hydroxyacétone par le tétrahydropyrane

D- PREPARATION D'ESTERS METHACRYLIQUES ET METHACRYLAMIDES p 143

I- Synthèse d'esters méthacryliques par condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool p 143

I-1. La chaîne estérifiante comporte un cycle oxygéné
I-2. La chaîne estérifiante comporte un cycle azoté
I-3. La chaîne estérifiante comporte un cycle soufré
I-4. La chaîne estérifiante est un cycle soufré de type 1,3-dithiane ou 1,3,5-trithiane
IV-1.5. La chaîne estérifiante comporte une fonction 1,3-dithioacétal ou tris(alkylthio)méthane

II- Synthèse de méthacrylamides par condensation du chlorure de méthacryloyle sur une amine p 161

E- PREPARATION DE THIOESTERS METHACRYLIQUES p 165

I- Synthèse de mercaptans p 165

I-1. Préparation du 2-thiophènethiol
I-2. Synthèse du 2,5-dimercaptométhyl-1,4-dithiane
I-3. Réaction de bromation d'un alcool
I-4. Synthèse de mercaptans à partir d'alcools : utilisation du réactif de Lawesson

II- Réaction de thioestérification p 167

II-1. Procédé utilisant le chlorure de méthacryloyle : condensation du chlorure de méthacryloyle sur un mercaptan en présence d'une amine tertiaire
II-2. Procédé utilisant l'acide méthacrylique
II-3. Procédé utilisant l'anhydride méthacrylique

F- SYNTHESE DE BICYCLES SOUFRES p 171

I- Synthèse de l'endo-4-bromo-7-thiabicyclo [3.2.1] octane p 171

I-1. Réaction de tosylation
I-2. Réaction de brosylation
I-3. Réaction de substitution du groupement tosyle par l'acide thioacétique
I-4. Réaction de bromation d'une liaison éthylénique en milieu radicalaire
I-5. Réaction de cyclisation
I-6. Réaction de substitution du brome par le MAK en catalyse par transfert de phase

II- Synthèse de l'(endo, endo)-9-thiabicyclo [3.3.1] nonane-2,6-diol p 175

II-1. Réaction d'addition transanulaire de SCl_2 sur le 1,5-cyclooctadiène
II-2. Réaction d'hydrolyse du dérivé chloré : obtention de l'(endo, endo)-9-thiabicyclo [3.3.1]nonane-2,6-diol

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE LA REACTIVITE p 177

I- Réaction de déthioacétalisation de dérivés du 1,3-dithiane p 177

I-1. Méthode utilisant des sels de mercure II
I-1.1. Méthode utilisant $HgCl_2$ dans le méthanol
I-1.2. Méthode utilisant $HgCl_2$ dans l'acétonitrile
I-1.3. Méthode utilisant HgO en présence de BF_3 ethérate
I-2. Méthode utilisant un agent oxydant
I-2.1. Méthode utilisant SO_2Cl_2 sur silice
I-2.2. Méthode utilisant NBS
I-3. Méthode utilisant un agent alkylant
I-3.1. Utilisation d'iodure de méthyle
I-4. Hydrolyse de thiométhyl-1,3-dithiane
I-4.1. Obtention d'acide par hydrolyse du thiométhyl-1,3-dithiane
I-4.2. Obtention d'esters par réaction d'alcoolyse du thiométhyl-1,3-dithiane
I-5. Hydrolyse de trisméthyltrithioorthoester

II- Réaction de désulfurisation p 185

II-1. Utilisation de Nickel de Raney

III- Réaction d'oxydation p 185

III-1. Synthèse de sulfoxydes
III-2. Synthèse d'une sulfone

IV- Réaction de Pummerer p 190

IV-1. Utilisation d'anhydride acétique dans le benzène
IV-2. Utilisation d'acétate de sodium dans l'anhydride acétique
IV-3. Utilisation d'anhydride trifluoroacétique dans le dichlorométhane

ANNEXE I : Note à propos des stabilisants p 194

ANNEXE II : Les polymères réticulés p 195

ANNEXE III : Tableau récapitulatif des mesures optiques p 198

BIBLIOGRAPHIE p 203

Abréviations et notations utilisées

$(AMA)_2O$	anhydride méthacrylique
AIBN	azobisisobutyronitrile
AMA	acide méthacrylique
APTS	acide paratoluène sulfonique
BHT	bis-tertiobutyl hydroxytoluène
Bu	butyl
CA	chemical abstract
CCM	chromatographie sur couche mince
CDI	carnonyldiimidazole
CMAO	chlorure de méthacryloyle
CTP	catalyse par transfert de phase
d	densité
DCC	dicyclohéxyl carbodiimide
DHP	dihydropyrane
DMAP	diméthylamino-4-pyridine
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
Eb	température d'ébullition
EMHQ	éther monométhylique de l'hydroquinone
Et	éthyle
F	point de fusion
GC/MS	chromatographie gaz / spectrométrie de masse
h.	heure
iPr	isopropyle
M	masse molaire
MAK	méthacrylate de potassium
Me	méthyle
min.	minute
MTBE	méthyltertiobutylether
n	indice de réfraction
ν	nombre d'Abbe
NBS	N-bromosuccinimide
NCS	N-chlorosuccinimide
Ph	phényle
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
Py	pyridine
rdt	rendement
résine A15	résine Amberlyst 15
RMN	spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
SiO_2	silice
SME	sulfure de mercaptoéthyle
SMEMO	méthacrylate de sulfure de mercaptoéthyle
Tamb.	température ambiante
^tBu	tertiobutyle
THF	tétrahydrofurane
THP	tétrahydropyrane
TMS	triméthylsilane
UV	ultraviolet

Les monomères acryliques ont été développés industriellement au début du siècle, afin d'alimenter une activité de fabrication de polymères en aval. Les dérivés acryliques trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés. On citera des secteurs traditionnels comme le textile, les peintures, les adhésifs, les matières plastiques, mais également, des secteurs plus nouveaux de haute technologie comme l'hygiène et le domaine biomédical.

A cela, on peut ajouter les excellentes propriétés optiques de certains produits et notamment du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ce dernier est caractérisé par une brillance et une limpidité exceptionnelles, une transmission de la lumière élevée et une résistance remarquable à la lumière.

La littérature, concernant la chimie des polymères thio(méth)acryliques trouvant une application dans le domaine optique, fait état de plus de 200 brevets depuis 1984. Malgré l'abondance des travaux déjà réalisés, il est nécessaire comme dans les autres domaines de poursuivre les recherches. Cependant dans l'état actuel des connaissances, il est difficile d'établir des corrélations entre les propriétés optiques et la structure chimique des composés ; c'est pourquoi nous avons voulu réaliser une étude à caractère fondamental en évaluant l'influence de divers groupements fonctionnels ou substituants sur les propriétés des monomères obtenus. Ces dernières ont été évaluées par mesure de l'indice de réfraction et de la constringence ou nombre d'Abbe.

Pour mener à bien cette étude, nous avons travaillé en collaboration avec les sociétés ESSILOR et ELF ATOCHEM, qui nous ont apporté leur aide technique.

Après une étude bibliographique, nous avons envisagé la synthèse de nouveaux monomères méthacryliques et thiométhacryliques.

Dans un premier temps, nous avons introduit dans la chaîne estérifiante différents motifs hétérocycliques, les cycles ayant la propriété d'augmenter le nombre d'Abbe. Cette première partie nous a permis d'établir le rôle des différents hétéroatomes sur les propriétés optiques.

Les cycles soufrés présentent des propriétés très satisfaisantes au niveau de l'indice de réfraction, c'est pourquoi nous avons fait varier la nature du cycle.

Par contre, les mesures optiques que nous avons réalisées sur les différents monomères synthétisés, contribueront à l'élaboration de modèles permettant de déterminer les indices de réfraction et les nombres d'Abbe. Les travaux d'élaboration d'un modèle ont fait l'objet d'une thèse [1] au sein de notre laboratoire.

Par ailleurs, l'accès à des produits dont la réactivité est très variée, conduit à la synthèse de nouveaux dérivés méthacryliques fonctionnels qui pourraient trouver une application comme réticulants. Il s'agit de monomères méthacryliques possédant, dans leur chaîne estérifiante, une fonction cétone, aldéhyde ou thioester.

BIBLIOGRAPHIE

Le domaine de l'industrie optique a subi récemment une rapide évolution. La part essentielle du marché concerne bien évidemment la lunetterie traditionnelle avec quelques 400 millions de verres fabriqués par an. Les verres de lunettes sont réalisés dans divers matériaux ; avec la distinction entre les verres minéraux et les verres organiques qui présentent des propriétés parfois extrêmement différentes.

Un verre peut se définir par trois caractéristiques principales : son indice de réfraction, son nombre d'Abbe ou constringence et sa densité.

Les verres minéraux

Pendant des siècles [2] , la composition du verre ordinaire en silice sodo-calcique a peu évolué. Avec le développement de la chimie au XIX^{ème} siècle, on a introduit des changements dans la composition du verre. Cependant, jusqu'en 1880, le nombre de verres optiques est très restreint et leurs composants se limitent généralement au sable, à la soude, à la potasse, et à la chaux pour former le verre courant appelé en optique Crown ordinaire qui présente les caractéristiques suivantes :

$n_D = 1.525$
$d = 2.54$
Abbe = 58.6

Dans certaines verreries, on remplaçait [3] la chaux par de l'oxyde de plomb pour rendre le verre plus brillant. En optique, ce verre se nomme Flint. On pouvait atteindre, avec ce genre de verres , les caractéristiques suivantes :

$n_D = 1.799$
$d = 4.6$

Aujourd'hui, le plomb a été avantageusement remplacé par du titane, ce qui a permis l'obtention d'un verre de densité beaucoup plus faible tout en maintenant un indice élevé :
verre au titane $n_D = 1.706$
$d = 2.99$
La constringence peut aller de 31 à 42 selon les fabricants.

On notera également, vers 1964, l'arrivée du premier verre photochromique. Le photochromisme désigne le phénomène réversible par lequel se produit, sous l'action de la lumière, une modification de la couleur d'un verre, avec retour à l'état initial, en l'absence de cette lumière (UV-A par exemple). Les matières premières de ces verres en borosilicate à effet photochromique sont la silice, la soude, la chaux et l'oxyde borique. D'autres éléments, comme l'alumine entrent également dans la composition de ces verres. L'effet photochromique est obtenu par adjonction dans la composition de micro-cristaux d'halogénure d'argent.

Les verres organiques[4],[5]

Il est important de préciser, qu'actuellement en France, la part de verres organiques sur le marché atteint 70%. Les avantages majeurs d'un verre organique par rapport aux verres minéraux sont notamment la légèreté, la résistance aux chocs, la facilité de coloration, ainsi que la simplicité de moulage. Mais un certain nombre de faiblesses subsistent pour les verres organiques, comme les limitations d'indice de réfraction, de résistance chimique et thermique, et de résistance à la rayure. Nous verrons comment la prise en compte de tous ces problèmes conduit finalement à la mise au point de polymères de plus en plus techniques.

Nous citons, ci-dessous, les quelques points les plus contraignants du cahier des charges pour un verre organique :

- l'indice de réfraction n_D doit être le plus élevé possible pour limiter l'épaisseur du verre correcteur. Les verres organiques commerciaux les plus courants dans le monde (excepté au Japon) sont considérés de bas indice ($n_D < 1.5$) mais il serait souhaitable de développer les indices moyens ($1.5 < n_D < 1.6$) ainsi que, si le prix de revient le permet, les hauts indices ($n_D \geq 1.6$). On notera que les verres minéraux peuvent atteindre un indice de réfraction de 1.8

- la constringence, ou nombre d'Abbe doit être supérieure ou égale à 30 pour conduire à un verre acceptable. La constringence constitue une mesure inverse de la dispersion, source d'aberrations chromatiques et elle est définie par la relation suivante :

$$\nu = (n_D - 1) / (n_{F'} - n_{C'})$$

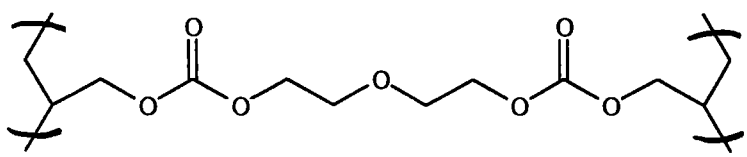
avec

λ (nm)	raie
480.0	F'
589.6	D
643.8	C'

- un verre organique doit être d'une transparence parfaite (absence de défauts ou d'impuretés), et sans coloration. Mais il faut également qu'il présente une grande résistance aux chocs ainsi qu'à l'hydrolyse chimique et aux solvants.

- et naturellement le coût des matières et des procédés doit être minimal.

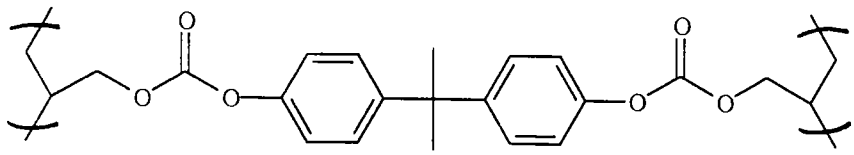
Pour ce qui concerne les verres à bas indice, le marché est dominé à 80-90% par le polymère du carbonate de diallyle glycol (CR39). C'est une résine thermodurcissable qui se présente sous la forme d'un liquide limpide.



$n_D = 1.5$ $\nu = 58$ $d = 1.32$

Mais son indice limité conduit pour les fortes corrections à des verres épais, lourds et inesthétiques. La recherche s'est donc orientée vers les verres à moyens et hauts indices.

La France a démarré en 1990 la production de verres à moyens indices de bonnes qualités optiques en poly (bisallylcarbonate de bisphénol A).



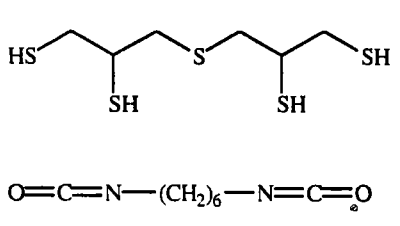
$n_D = 1.56 \quad v = 37$

Concernant les moyens - hauts indices ($n_D > 1.5$) la commercialisation est presque exclusivement Japonaise et concerne essentiellement des verres ayant un indice autour de 1.6.

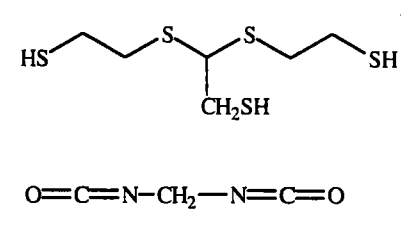
L'indice étant lié à la réfraction molaire des atomes / groupes / liaisons, il se dégage de la littérature que les meilleurs précurseurs sont des monomères polyfonctionnels :
- halogénés (sauf fluor),
- polyaromatiques à cycles condensés ou non (phényle, bisphényle, naphtyle...),
- porteurs d'atomes de soufre (sulfures, sulfones, thioesters, thiazols, thiouréthanes...).

Ils se présentent le plus généralement sous forme de copolymères à fonction prédominante de types :
- acrylate $1.53 < n_D < 1.65$,
- allylique $1.55 < n_D < 1.62$,
- vinylique $1.59 < n_D < 1.67$,
- uréthane / thiouréthane $1.55 < n_D < 1.77$.

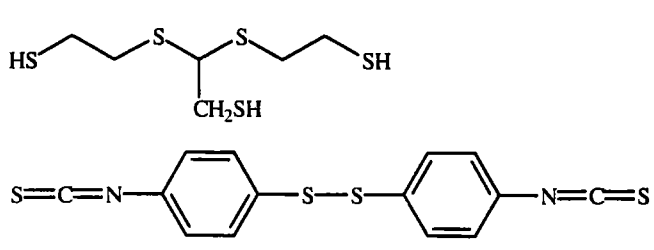
Parmi ces différents polymères, on peut citer, à titre d'exemple, les verres polyuréthanes et polythiouréthanes développés depuis 1987 par Mitsui [6], avec un investissement considérable dans ce domaine.
Un polyuréthane ou polythiouréthane résulte de la réaction d'un alcool ou d'un thiol sur un isocyanate.



$n_D = 1.61$; $v = 39$



$n_D = 1.67$; $v = 30$



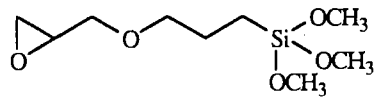
$n_D = 1.77$

Les polythiouréthanes seraient à l'évidence parmi les matériaux les plus prometteurs pour les hauts indices, mais du fait de l'indice, l'épaisseur au centre du verre peut baisser jusqu'à 1 mm ou moins selon la puissance requise, ce qui implique de sévères problèmes de résistance au choc. Par ailleurs le coût de ces matériaux est élevé.

Enfin il faut signaler la recherche intense en matière de vernis de surface qui ont trois fonctions principales : antireflet, augmentation de la dureté de surface et augmentation de la résistance aux choc. Les procédés actuels sont tous basés sur la technique sol-gel, et ont fait l'objet de nombreux brevets presque tous japonais. Il s'agit généralement de la condensation hydrolytique en milieu acide de,

époxy
acryl
amino
vinyl } alcoxysilanes + { SiO_2 colloïdale
Sb_2O_5
WO_3
TiO_2, ...

suivi d'une cuisson à température et durée adaptées pour ne pas déformer le matériau support. Parmi les précurseurs les plus utilisés, on notera le γ-glycidoxytriméthoxysilane[7] qui est hydrolysé par une solution d'acide chlorhydrique 0.05N en présence de silice colloïdale dispersée par exemple dans l'isopropanol.



Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la lecture des brevets, publiés ces 10 dernières années, concernant les composés acryliques qui entrent dans la composition de copolymères ayant une application en optique.

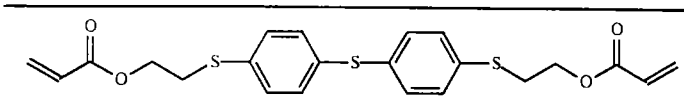
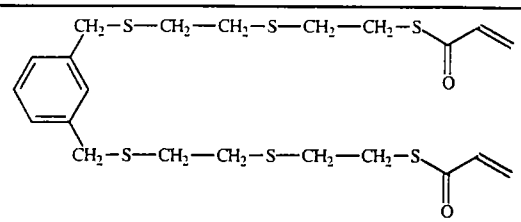
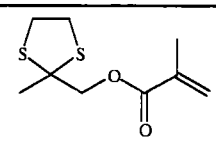
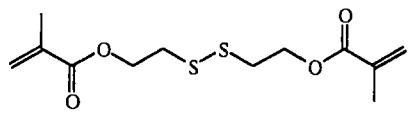
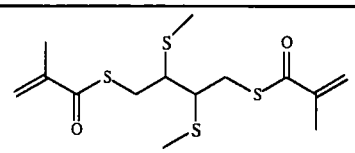
Nous décrivons, ci-dessous, des exemples empruntés à la littérature d'homopolymères et de formulations.

Homopolymères [8]-[10]

La fonction acrylique est une fonction très réactive qui permet la formation d'homopolymères. Il s'agit en général de composés diacryliques qui mènent à des réseaux réticulés. Pour répondre au cahier des charges d'un point de vue des propriétés optiques, on observe très souvent l'introduction de motifs aromatiques, ou l'introduction d'atomes de soufre dans diverses fonctions. Dans les brevets les plus récents, les thioesters acryliques remplacent avantageusement les esters acryliques car ils améliorent l'indice de réfraction.

Les caractéristiques de ces résines sont, d'une part, une bonne transparence ainsi qu'une transmission élevée de la lumière, d'autre part, une grande résistance thermique et une résistance élevée aux chocs.

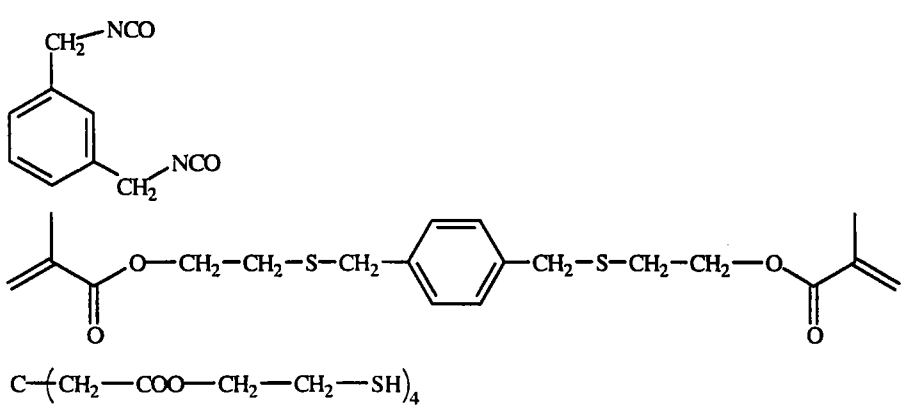
Quelques exemples correspondants à ces structures sont cités dans le tableau où l'on mentionne les propriétés optiques se rapportant à l'homopolymère du produit cité.

Monomères	Ref.	Propriétés optiques du polymère
	(11)	n_D = 1.656
	(12)	n_D = 1.66
	(13)	n_D =1.570
	(14)	n_D = 1.572 Abbe = 46
	(15), (16)	n_D = 1.640 Abbe = 38 d = 1.29

Les formulations

Acrylates et uréthanes ou thiouréthanes [17]-[22]

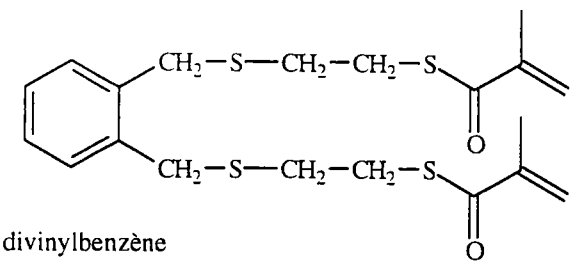
Les uréthanes entrent dans la composition de nombreux copolymères en association avec des dérivés acryliques. Les uréthanes ou thiouréthanes sont préparés par réaction d'un isocyanate (-N=C=O) avec une fonction alcool ou thiol. Ci-dessous, nous citons un exemple de formulation [23] :



Acrylates et composés éthyléniques de type allylique ou vinylique [24]-[26]

On trouve de nombreux exemples dans la littérature [27], [28]. En effet, l'adjonction de dérivés éthyléniques dans les résines permet une diminution du poids et donc de la densité du polymère.

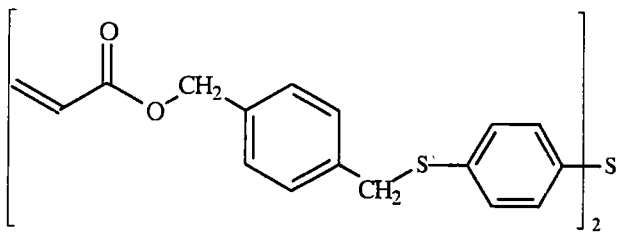
80 %



20 % divinylbenzène

n_D = 1.638 ; Abbe = 33

90 %



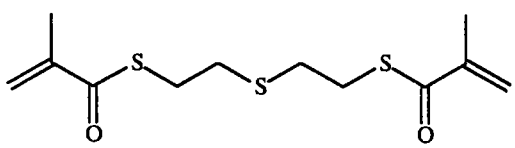
10 % divinylbenzène

n_D = 1.664

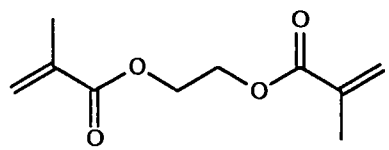
Résines à bases de thiols [29], [30]

On observe fréquemment l'ajout de thiols en plus ou moins faible proportion dans les formulations. Ceci permet une augmentation de la réticulation ainsi que de l'indice de réfraction. Ces composés sont utilisés comme agent de transfert de chaîne afin de contrôler la masse molaire du polymère ; ils limitent ainsi la longueur des chaînes [31].
Nous citons les exemples suivants [32]-[35]

50 %

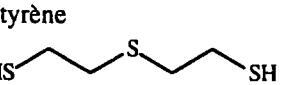


15 %



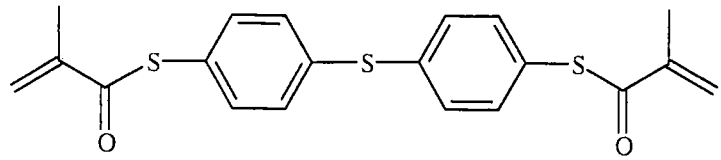
15 % styrène

20 %



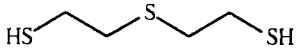
n_D = 1.638 ; Abbe =36 ; d = 1.31

55 %



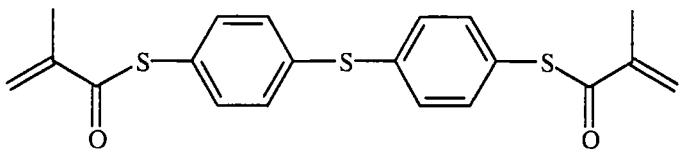
40 % styrène

3.5 %

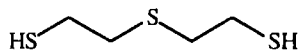


n_D = 1.65 ; Abbe = 24

50 %

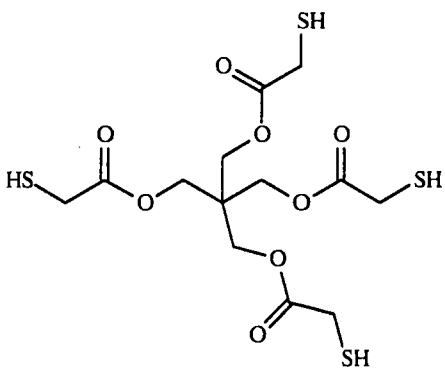


16 %



21 % divinylbenzène

13 %

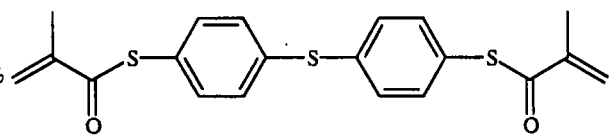


n_D = 1.654 ; Abbe = 28 ; d = 1.26

Formulations plus complexes [36]-[39]

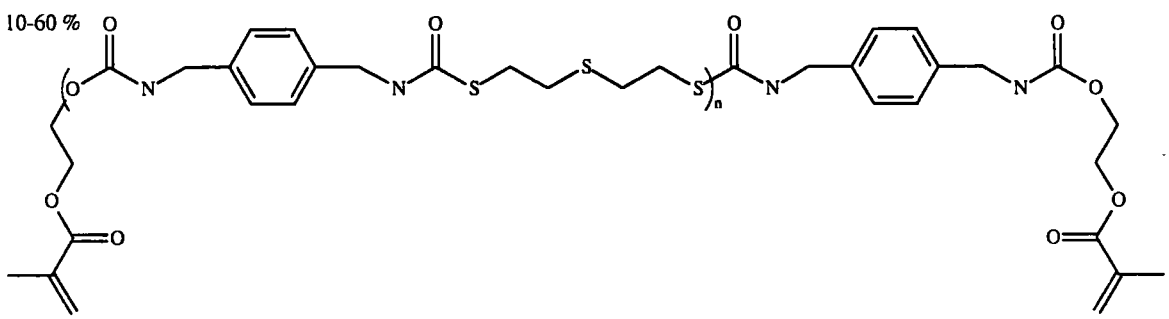
L'obtention de copolymères, passe parfois par une formulation complexe qui permet de moduler les différentes propriétés désirées. Par exemple, on trouve la résine suivante [40] :

30-70 %



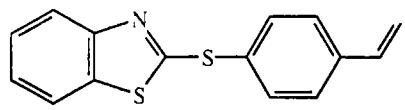
8-30 % composés aromatiques vinyliques par exemple : styrène, divinylbenzène, chlorométhylstyrène .....

10-60 %



Le thioester acrylique comportant soufre et noyau aromatique, confère au polymère un bon indice de réfraction au détriment du nombre d'Abbe. De même, le composé uréthane, apporte une grande quantité de soufre, ce qui compense la faible constringence. Enfin, l'introduction d'un composé aromatique vinylique, permet l'obtention d'une résine de faible densité.

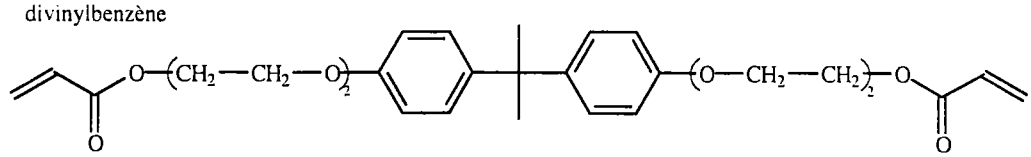
Ci-dessous, nous citons encore deux exemples de polymères obtenus par formulation [41],[42] :

20% 

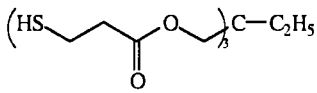
nD = 1.610 ; Abbe = 35

40% styrène

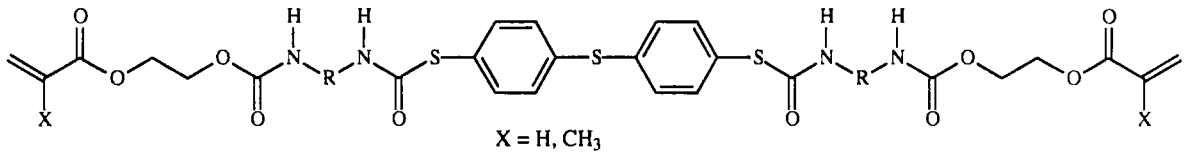
10% divinylbenzène

30% 

8-50% divinylbenzène

20-50% 

nD > 1.580 ; Abbe > 26

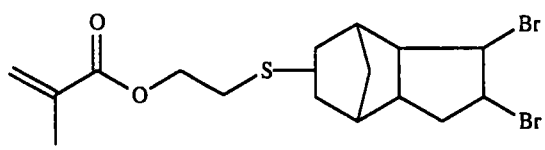
30-80% 

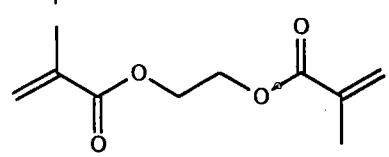
X = H, CH_3

R = C_6H_{12} ou -CH_2-pPh-CH_2-

Résine constituée de plusieurs types de monomères acryliques [43]

Parfois, l'homopolymérisation, ne permet pas l'obtention des propriétés désirées ; c'est pourquoi on a recours à l'utilisation de plusieurs monomères différents, chacun apportant ses propriétés. C'est le cas dans l'exemple suivant [44] :

70 % 

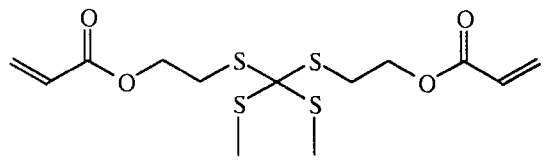
30 % 

n_D = 1.5800 ; Abbe = 37.7

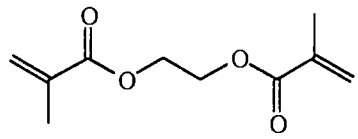
Le monomère acrylique, contenant un système dit « globulaire » ou polycyclique présente des propriétés très intéressantes au moment du retrait et permet une augmentation du nombre d'Abbe. Cependant, l'introduction de deux atomes de brome, même s'ils confèrent au polymère un bon indice de réfraction, est un inconvénient en matière de densité. C'est pourquoi, le monomère dibromé est utilisé à raison de 70% en formulation avec l'ethylèneglycol diméthacrylate.

Parfois aussi, les résines sont constituées de plusieurs monomères de la même famille, et le sont pour des raisons de coût, comme c'est probablement le cas dans l'exemple suivant[45] :

70%

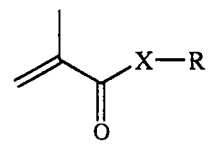


29%



n_D = 1.5800 ; Abbe = 45

Nos travaux consistent à synthétiser des monomères (méth)acryliques ou thio(méth)acryliques comportant dans leur chaîne estérifiante différents systèmes hétérocycliques. Au cours de ce travail, nous nous sommes limités à la synthèse de dérivés méthacryliques, plus stables et moins sensibles à la polymérisation.



R = hétérocycle

X = O, S, N-R

Le but du LCO étant d'établir des corrélations structures / propriétés optiques, et utilisant des systèmes méthacryliques ; nous avons adapté nos synthèses en conséquence.

La première partie de ce mémoire, présente la synthèse de cycles contenant un hétéroatome ; leur particularité est qu'ils sont porteurs d'un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, et le soufre (schéma I).

Au vu des résultats très satisfaisants obtenus dans le cas de cycles comportant un atome de soufre, nous avons étendu nos synthèses à des familles de cycles sulfurés variés. Les voies d'accès de ces différentes synthèses sont représentées sur les schémas II, III, IV, V, VI.

La deuxième partie de ce mémoire étudie la réactivité des différents monomères sulfurés synthétisés. Nous nous sommes limités aux produits sulfurés dont la chimie est très riche. Les schémas VII, VIII, IX présentent les différentes réactions envisagées dans cette étude.

Préparation d'esters méthacryliques comportant dans la chaîne estérifiante un cycle azoté ou soufré (utilisation de la réaction de cyclisation de Dieckmann)

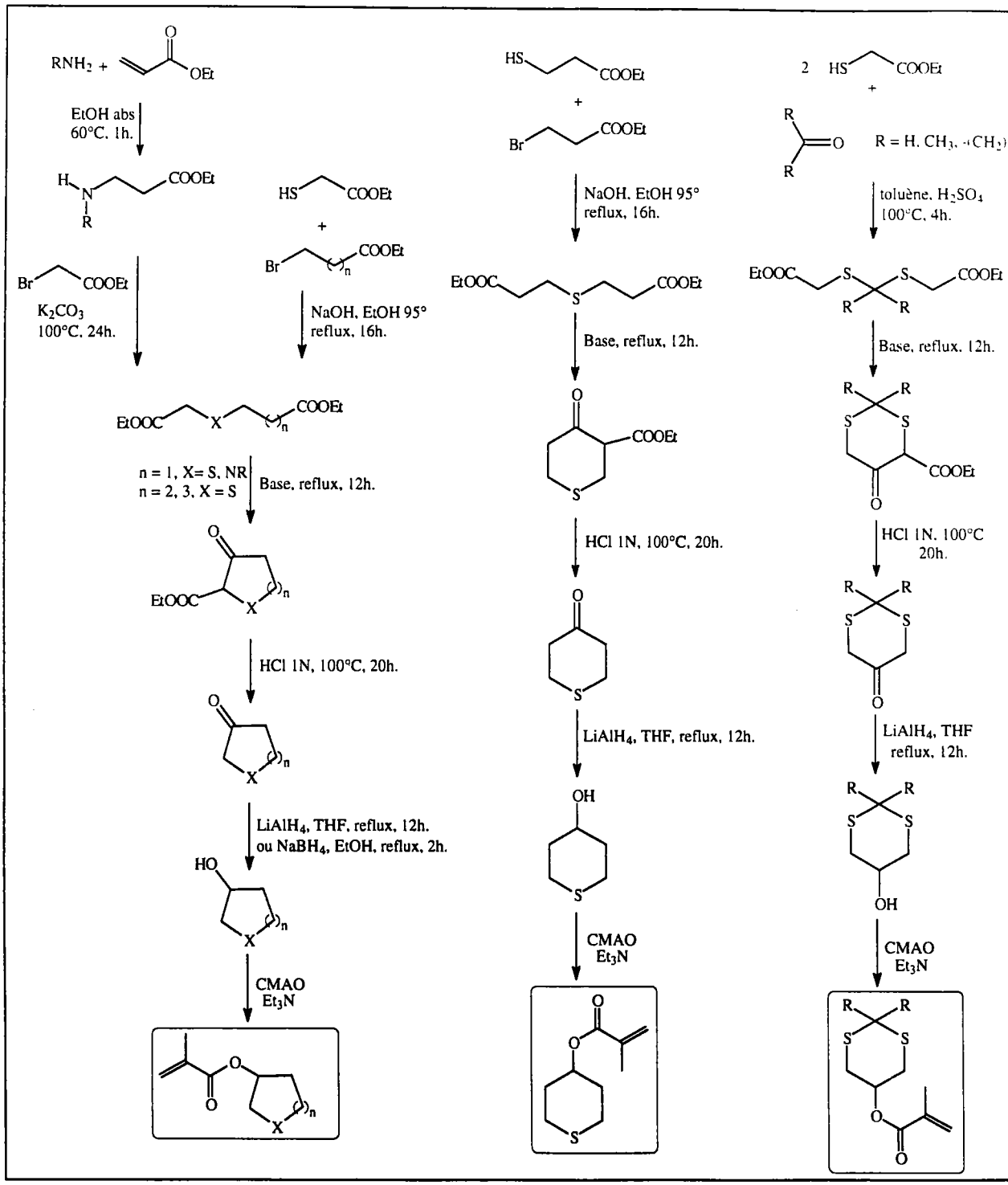


Schéma I

Préparation d'esters méthacryliques comportant dans la chaîne estérifiante un cycle diazoté ou disoufré par réaction de condensation intermoléculaire

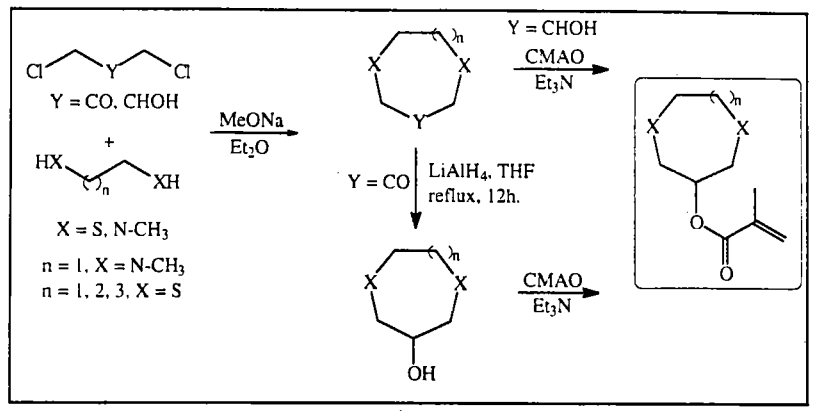


Schéma II

Préparation d'esters méthacryliques comportant dans la chaîne estérifiante un cycle avec une fonction disulfure S-S

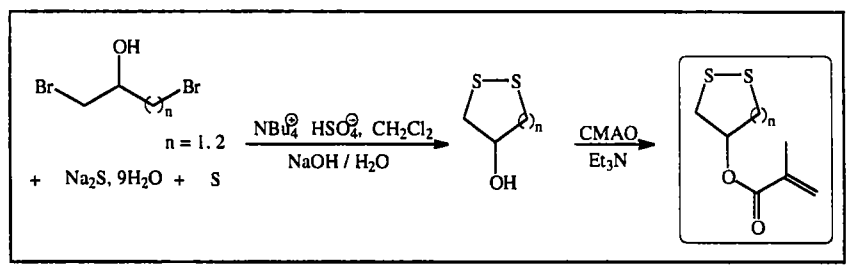


Schéma III

Préparation d'esters méthacryliques comportant dans la chaîne estérifiante un cycle de type 1,3-dithiane ou 1,3,5-trithiane

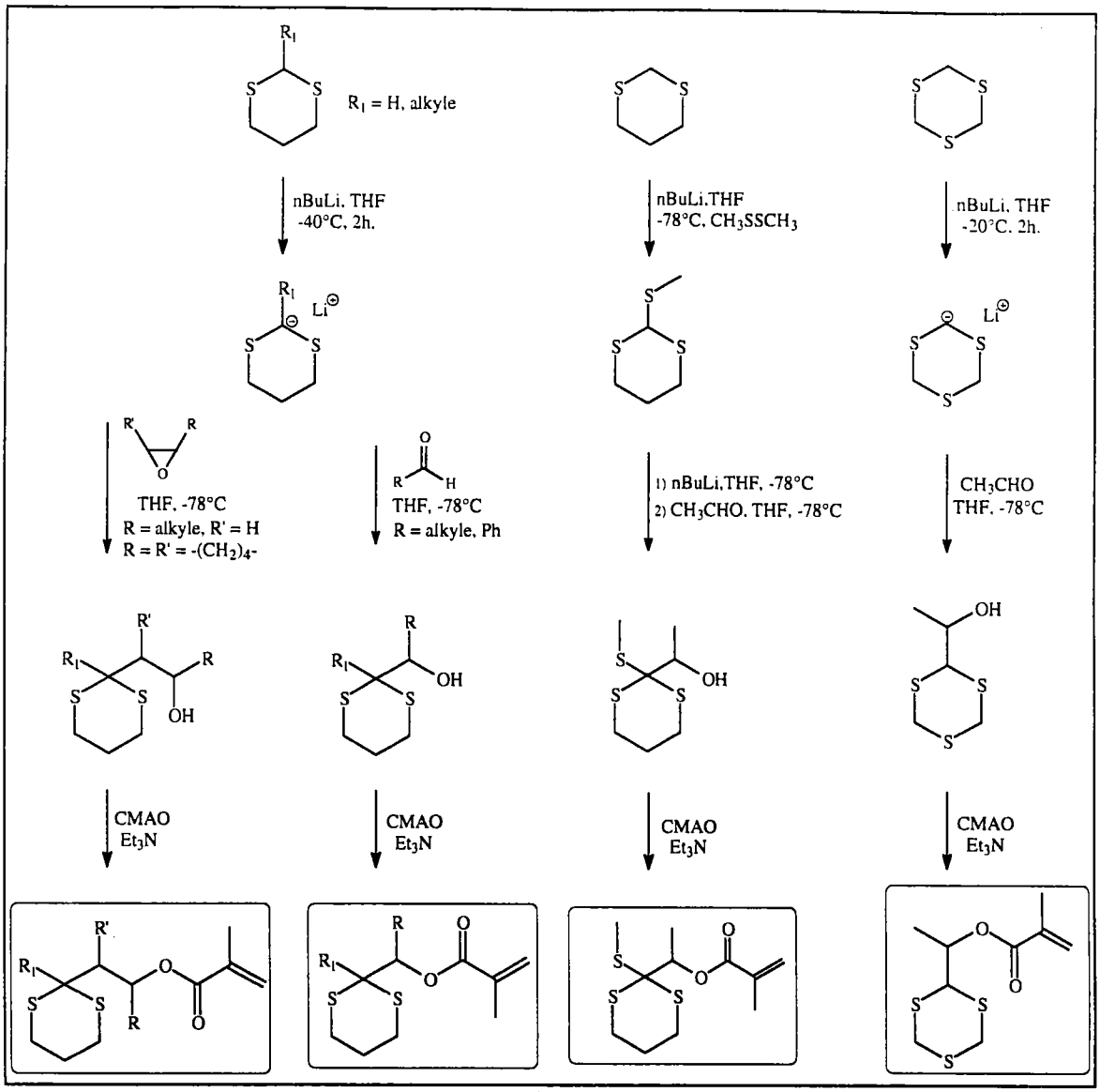


Schéma IV

Préparation d'esters méthacryliques comportant dans la chaîne estérifiante une fonction S,S-acétal non cyclique ou tris(alkyl)thiométhane

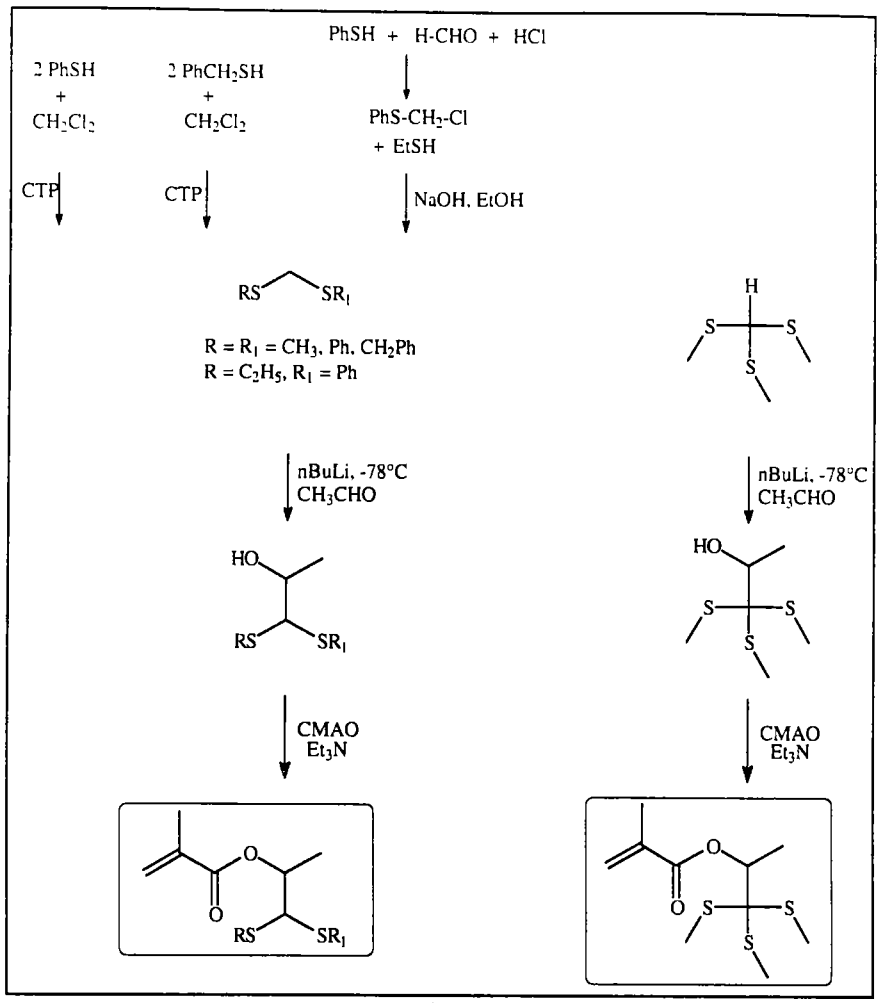


Schéma V

Accès à des dérivés méthacryliques du 1,3-dithiane et 1,3-dithiolane par réaction de protection d'hydroxycétones et hydroxyphénylcétones

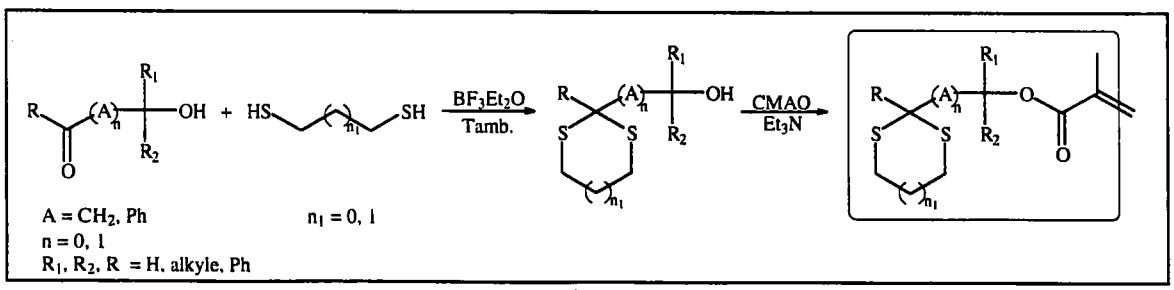


Schéma VI

Déthioacétalisation et désulfurisation de dérivés méthacryliques du 1,3-dithiane

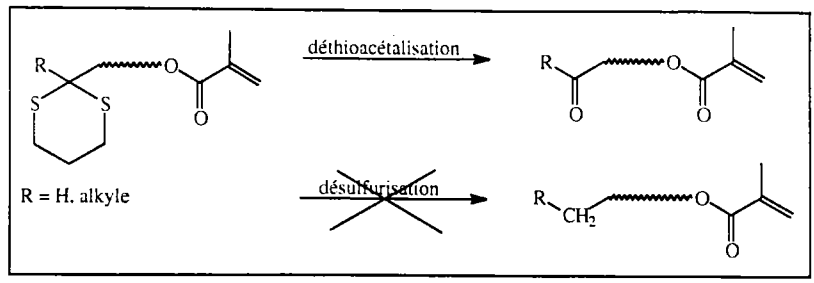


Schéma VII

Hydrolyse de triorthothioesters
Alcoolyse et hydrolyse de dérivés méthacryliques du 2-thiométhyl-1,3-dithiane

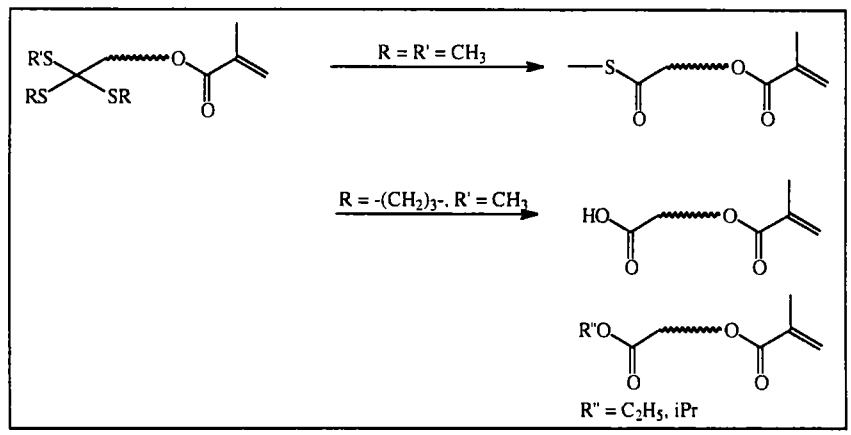


Schéma VIII

Oxydation de cycles soufrés et réaction de Pummerer

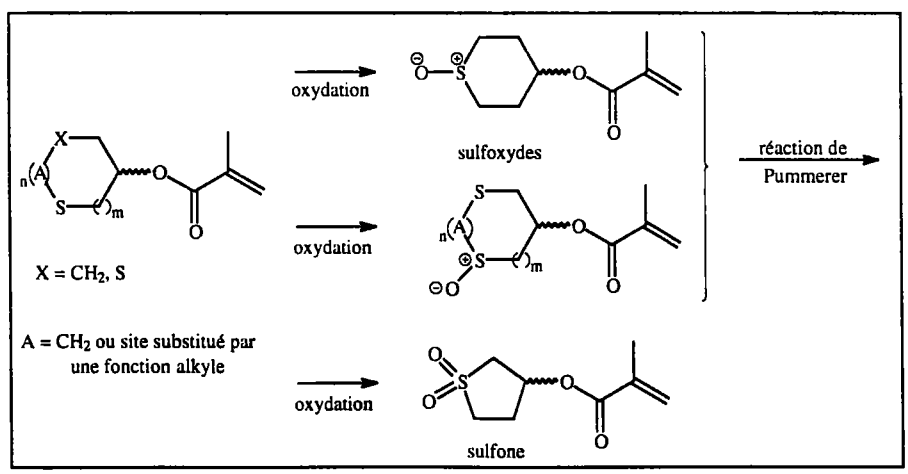


Schéma IX

A- PREPARATION D'ALCOOLS HETEROCYCLIQUES

I- Synthèse d'aminoalcools cycliques et de (1,3-di)thiacycloalcanols par réaction de cyclisation de Dieckmann

I-1. Introduction-généralités

D'une manière générale, la préparation d'hétérocycles fonctionnalisés fait appel, soit à des méthodes de cyclisation intramoléculaire comme la cyclisation de Dieckmann [46], soit à des méthodes utilisant la condensation intermoléculaire de deux chaînes carbonées.

La cyclisation de Dieckmann, introduite en 1894, s'est imposée depuis cette date comme une méthode de choix pour la construction de cétones cycliques. Les premières expériences menées par Dieckmann [47] ont été réalisées sur les esters adipique et pimélique ; en effet, sous l'action de la chaleur, en présence de sodium et d'une trace d'alcool, ces esters ont permis la formation de cyclopentanone et de cyclohexanone (schéma 1).

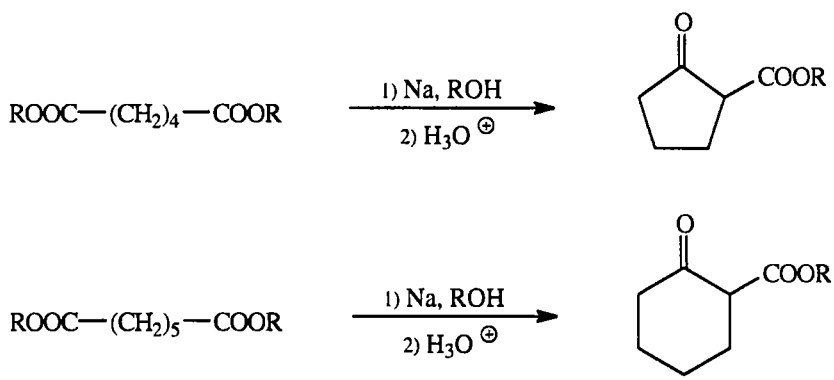


Schéma 1

La cyclisation de Dieckmann s'effectue donc à partir de diesters et met en oeuvre successivement (schéma 2) :

- la formation de l'énolate de l'ester qui est une étape rapide et réversible,
- la formation du cycle, c'est-à-dire l'attaque de la fonction ester par l'ion énolate ; cette étape est cinétiquement déterminante [48] et conduit au β-cétoester qui pourra aisément être décarboxylé pour conduire à la cétone correspondante.

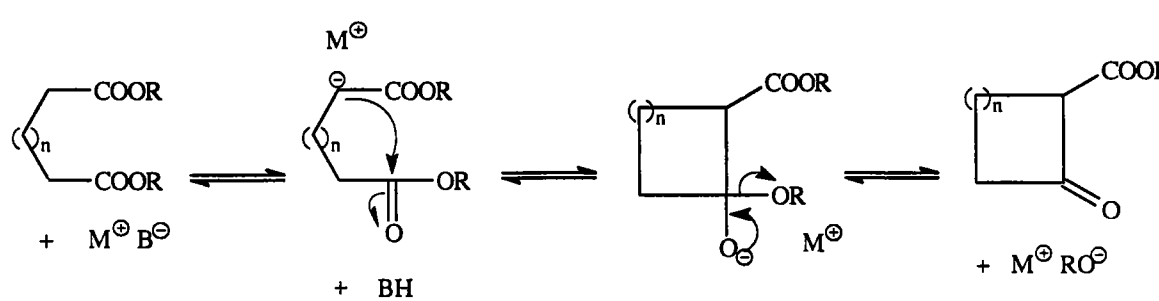


Schéma 2

D'un point de vue mécanistique, cette réaction passe par la formation d'un intermédiaire tétraédrique. L'un des deux groupements esters sous sa forme énolate joue le rôle de nucléophile et l'autre fonction ester sert de substrat. Il s'agit d'un mécanisme d'addition-élimination [49],[50].

La formation de l'énolate de l'ester s'effectue généralement au moyen d'une base de type alcoolate. Cependant, le choix d'une base plus forte de type amidure $NaNH_2$ ou hydrure NaH, KH, permet souvent de meilleurs rendements. De même, l'utilisation de tertiobutylate de potassium dans le xylène est très utile dans le cas où l'on réalise une cyclisation afin d'obtenir des cycles de plus grande taille [51],[52]. Par ailleurs, quelque soit la base utilisée, on peut avoir recours à un entraînement azéotropique, qui permet le déplacement de l'équilibre par élimination de l'alcool formé [53],[54].

Divers facteurs [55] exercent une influence sur le cours des réactions de cyclisation. Le solvant influence la distribution des conformations, éventuellement les interactions entre les extrémités et également la vitesse de la réaction.

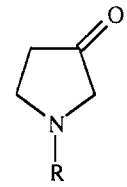
La cyclisation de Dieckmann permet la synthèse de cycles de taille moyenne (5, 6 ou 7 atomes). Cependant, les rendements sont très faibles voir nuls pour des cycles plus grands comportant 8 à 12 chaînons. Du fait de la flexibilité des chaînes et de l'augmentation du nombre de conformations possibles avec leurs longueurs, la probabilité de rencontre intramoléculaire des deux extrémités décroît lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente.

L'introduction d'un hétéroatome dans la chaîne du diester n'interfère aucunement lors de la cyclisation, mais au contraire favorise la formation de l'énolate s'il se trouve en α du CH_2 porteur du groupement ester. Les hétéroatomes favorisent la formation de cycles dans lesquels les interactions transannulaires [56] sont importantes. Cependant, pour les grands cycles, l'effet des hétéroatomes est beaucoup moins net, puisque les interactions transannulaires sont déjà faibles ou nulles en l'absence d'hétéroatomes.

D'après toutes ces données, la cyclisation de Dieckmann est un procédé favorable à la synthèse de cycles azotés ainsi qu'à la synthèse de cycles soufrés.

I-2. Synthèse d'aminoalcools

La méthode de cyclisation de Dieckmann [46] permet d'accéder aux N-alkyl pyrrolidinones.



4

La synthèse de cette famille de cycles azotés se fait en plusieurs étapes décrites sur le schéma général I (page 12) et dont nous détaillons ci-dessous les différentes étapes.

I-2.1. Préparation de diesters azotés

Les diesters azotés sont préparés en deux étapes [57] :

- une réaction d'addition de type Michaël de l'amine primaire sur l'acrylate d'éthyle en milieu éthanolique,
- une réaction de substitution nucléophile des composés azotés obtenus sur le bromoacétate d'éthyle afin d'obtenir les diesters souhaités (schéma 3).

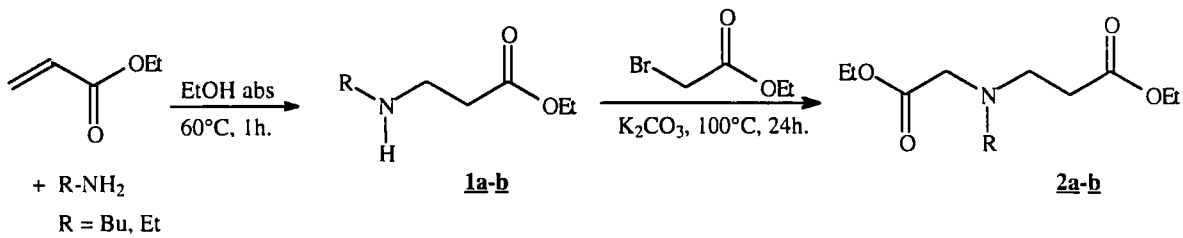


Schéma 3

Nous avons effectué ces deux étapes avec la n-butylamine et l'éthylamine. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

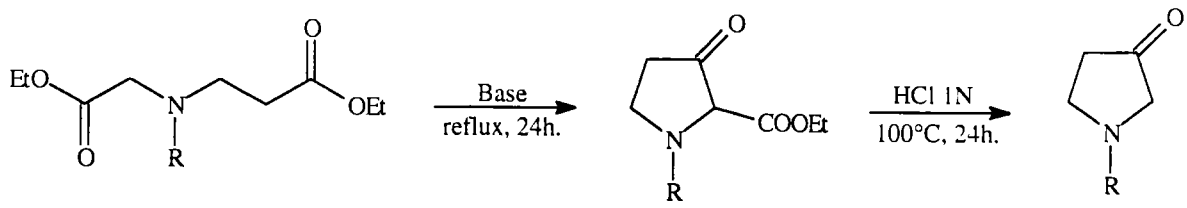
Tableau 1 : Préparation des diesters azotés 2

		1		2	
	R	**Rdt %[(a)]**	**Eb °C / mbar**	**Rdt %[(a)]**	**Eb °C / mbar**
a	Bu	72	69 / 2	67	125 / 0.9
b	Et	70	45 / 0.6	69	100 / 1

(a) rendements calculés après purification par distillation sous pression réduite

I-2.2. Cyclisation de Dieckmann et décarboxylation de β-cétoesters

L'étape de cyclisation de Dieckmann [58]-[60] s'effectue en présence d'une base de type alcoolate, à haute température et haute dilution, afin de favoriser le processus de cyclisation intramoléculaire [61]. La décarboxylation [57], [58] des β-cétoesters s'effectue en milieu acide chlorhydrique dilué et à une température de 100°C (schéma 4).



R = Bu, Et **2a-b** **3a-b** **4a-b**

Schéma 4

Nos premiers essais de cyclisation ont été réalisés à partir du diester **2a** où R est le radical butyle. Le tableau 2 rassemble ces différents résultats. Nous avons envisagé dans un premier temps, l'utilisation d'une base classique de type alcoolate ou amidure : essais 1, 2, 3 et 4. Les rendements étant très faibles dans ces conditions, nous avons utilisé un entraînement azéotropique (essais 5 et 6) permettant de déplacer l'équilibre vers la forme β-cétoester. Malgré tout, les rendements restent très faibles.

Tableau 2 : Essais de cyclisation / décarboxylation du composé **2a**

Essais n°	**Conditions opératoires**	**Rdt %[a]**
1	MeONa, Et_2O, 24h., reflux	3
2	MeONa, xylène, 24h., reflux	6
3	EtONa, xylène, 24h., reflux	8
4	$NaNH_2$, Et_2O, 24h., reflux	4
5	EtONa, toluène, entraînement azéotropique	7
6	^tBuOK, benzène, entraînement azéotropique	9

(a) rendements calculés sur les deux étapes : cyclisation, décarboxylation

Nous avons donc poursuivi nos recherches en utilisant le radical éthyle. Dans un souci de comparaison, nous avons réalisé les mêmes essais que précédemment pour effectuer l'étape de cyclisation. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Essais de cyclisation / décarboxylation du composé **2b**

Essais n°	Conditions opératoires	Rdt %[a]
1	MeONa, Et_2O, 24h., reflux	22
2	MeONa, toluène, 24h., reflux	17
3	EtONa, C_2H_5OH, 24h., reflux	45
4	EtONa, toluène, entraînement azéotropique	25
5	EtONa, benzène, entraînement azéotropique	18
6	^{t}BuOK, benzène, entraînement azéotropique	24

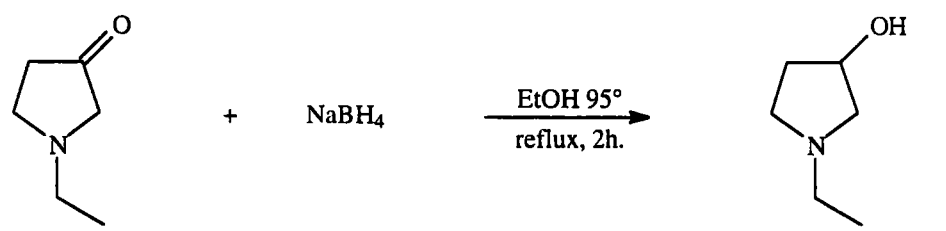
(a) rendements calculés sur les deux étapes : cyclisation, décarboxylation

Nous pouvons en conclure que les conditions les plus favorables à la cyclisation sont l'utilisation d'éthylate de sodium dans l'éthanol, conditions décrites dans l'essai 3. De même, un entraînement azéotropique permet un résultat comparable. Toutefois, les rendements restent faibles.

On constate que la cyclisation a lieu lorsque R = éthyle. Les mauvais résultats que nous avons obtenus dans le cas où R est le radical butyle sont attribués à l'encombrement stérique. C'est pourquoi les étapes qui vont suivre ne seront réalisées qu'à partir de l'aminocétone cyclique obtenue pour R = éthyle.

I-2.3. Réduction d'aminocétone cyclique

L'aminoalcool cyclique a pu être obtenu par réduction de la cétone par du borohydrure de sodium en milieu éthanolique [62] (schéma 5). Cette réaction s'effectue avec un rendement de 55% après purification par chromatographie sur gel de silice.



4b **5b**, rdt = 55%

Schéma 5

I-3. Synthèse de thiacycloalcanols et de 1,3-dithiacycloalcanols

La méthode de cyclisation de Dieckmann permet d'aboutir à différentes familles d'alcools hétérocycliques sulfurés [46] : les thiacycloalcanols [63]-[67] d'une part et les 1,3-dithiacycloalcanols [68] d'autre part.

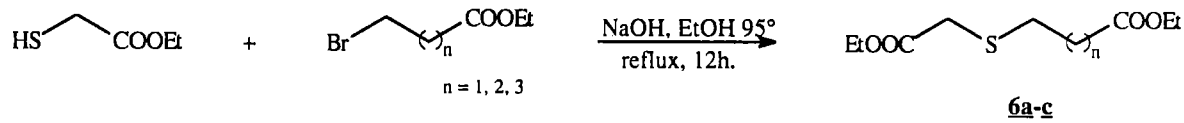
Les différentes étapes de ces synthèses (schéma I, page 12) sont les suivantes :

- préparations des diesters, différentes selon le cycle que l'on a choisi de préparer,
- réaction de cyclisation de Dieckmann en présence d'une base,
- décarboxylation du β-cétoester en milieu acide chlorhydrique ou sulfurique dilué,
- réduction de la cétone en alcool par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofurane.

I-3.1. Préparation de thiacycloalcanols

I-3.1.1. Synthèse de diesters

La synthèse des diesters **6a-c** s'effectue par réaction du mercaptoacétate d'éthyle sur un dérivé bromé en présence de soude en milieu éthanolique [69] (schéma 6).



6a-c

Schéma 6

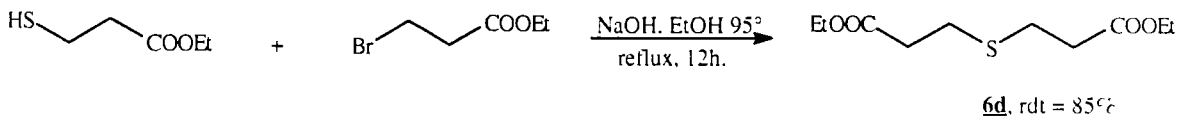
Cette première étape a donné d'excellents rendements après purification par distillation sous pression réduite. Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4 : synthèse des diesters soufrés **6a-c**

Produits	n	Rdt %[(a)]	Eb °C / mbar
6a	1	91	110 / 8
6b	2	84	130 / 7
6c	3	88	160 / 8

(a) rendements calculés après purification par distillation sous pression réduite

L'obtention du diester **6d** s'effectue dans les mêmes conditions opératoires à partir de bromopropionate d'éthyle et du mercaptopropionate d'éthyle avec un rendement de 85% après purification par distillation sous pression réduite (schéma 7).



6d. rdt = 85%

Schéma 7

I-3.1.2. Cyclisation de Dieckmann et décarboxylation des β-cétoesters

La cyclisation de Dieckmann [63], [67] est réalisée grâce à l'utilisation d'une base de type alcoolate ou amidure dans un solvant inerte comme l'éther, le toluène ou encore le xylène. Les β-cétoesters sont obtenus par traitement des diesters avec soit 2 équivalents de méthylate de sodium dans l'éther ou le toluène, soit 2 équivalents d'amidure de sodium dans l'éther. Quelque soit la méthode utilisée, les rendements sont comparables.

La fermeture du cycle peut donner lieu à la formation de deux β-cétoesters différents, car deux sites sont possibles pour la formation de l'énolate (schéma 8). A ce propos, la littérature rapporte de nombreuses études [70], [71] portant sur les différents essais réalisés pour cycliser de façon unidirectionnelle. Différents facteurs ont été étudiés : la nature de la base, du solvant, la température de réaction et le temps de réaction. Dans le cadre de notre étude, il n'était pas nécessaire d'obtenir plutôt l'un ou l'autre de ces deux β-cétoesters puisqu'ils subissent ultérieurement une décarboxylation conduisant à un seul et unique produit.

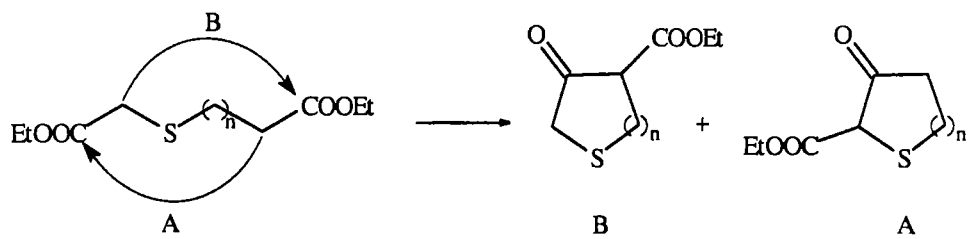


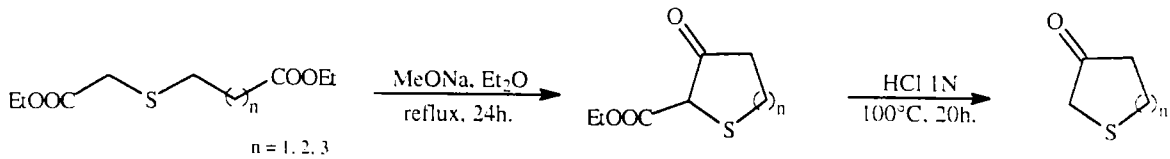
Schéma 8

A ce stade, les différents β-cétoesters ne sont pas purifiés, mais utilisés tels quels dans la suite de nos synthèses.

La décarboxylation des β-cétoesters est réalisée en milieu acide chlorhydrique 1N à 100°C pendant 20 heures minimum, ou en milieu acide sulfurique 6N à 100°C pendant 12 heures. Dans les deux cas, les résultats sont comparables, nous avons donc choisi d'utiliser l'acide chlorhydrique qui conduit d'un point de vue pratique à un mélange réactionnel plus facile à extraire.

Les différentes thiacycloalcanones sont obtenues avec des rendements moyens calculés sur les deux étapes : cyclisation et décarboxylation. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Obtention des thiacycloalcanones **8a-c**



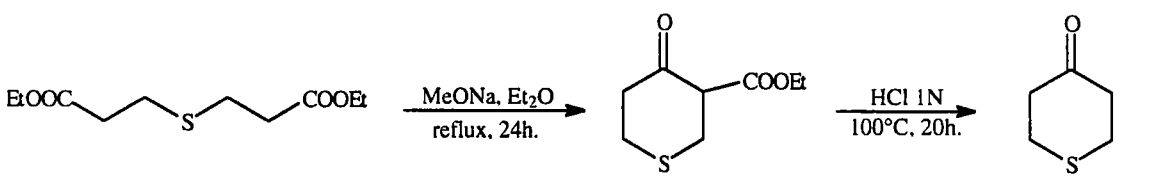
6a-c **7a-c** **8a-c**

Produits	n	Rdt %[(a)]
8a	1	36
8b	2	32
8c	3	4

(a) rendements calculés sur les deux étapes : cyclisation et décarboxylation

La formation du β-cétoester à 7 chaînons, s'effectue avec un rendement très faible de 4%. En effet, du fait de la plus grande flexibilité de la chaîne et de l'augmentation du nombre de conformations possibles avec la longueur, la probabilité de rencontre intramoléculaire des deux extrémités décroît, c'est pourquoi le rendement est si faible. Même des conditions opératoires de haute dilution n'ont pas permis d'augmenter le rendement. Dans tous les cas, on retrouve le produit de départ.

Toujours dans l'objectif d'effectuer des corrélations structures propriétés, nous avons synthétisé un deuxième dérivé du thiacyclohexane substitué en position 4. Ce dernier est obtenu dans les mêmes conditions opératoires avec un rendement global de 30% (schéma 9):



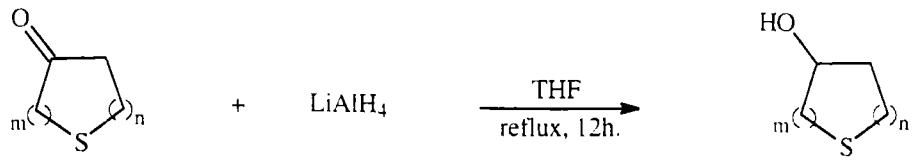
6d **7d** **8d**, rdt = 30%

Schéma 9

I-3.1.3. Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium

La réduction des cétones cycliques est réalisée à l'aide d'hydrure de lithium et d'aluminium à reflux [72] dans le tétrahydrofurane anhydre. Les alcools cycliques dérivés sont obtenus avec de bons rendements (tableau 6).

Tableau 6 : Réduction des thiacycloalcanones **8a, b, d** en thiacycloalcanols **9**



8a, b, d **9a, b, d**

Produits	n	m	Rdt %[(a)]
9a	1	1	56
9b	1	2	79
9d	2	1	77

(a) rendements calculés après purification par chromatographie

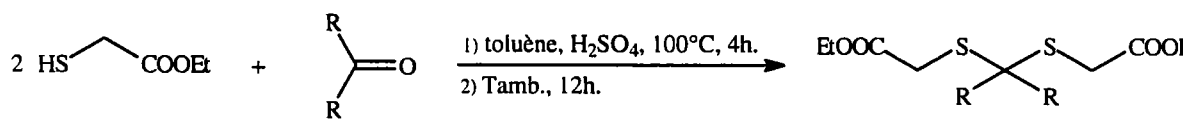
I-3.2. Préparation de 1,3-dithiacycloalcanols

Dans le cadre de notre étude visant à établir des corrélations entre la structure et les propriétés optiques, nous avons envisagé, dans ce paragraphe, la synthèse de cycles soufrés comportant deux atomes de soufre [(68)].

I-3.2.1. Synthèse de diesters

Le traitement du paraformaldéhyde ou d'une cétone par 2 équivalents de mercaptoacétate d'éthyle en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique dans le toluène, permet la formation des diesters désirés [(68)] ; les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Synthèse des diesters



R = H, CH_3, -$(CH_2)_5$- **10**

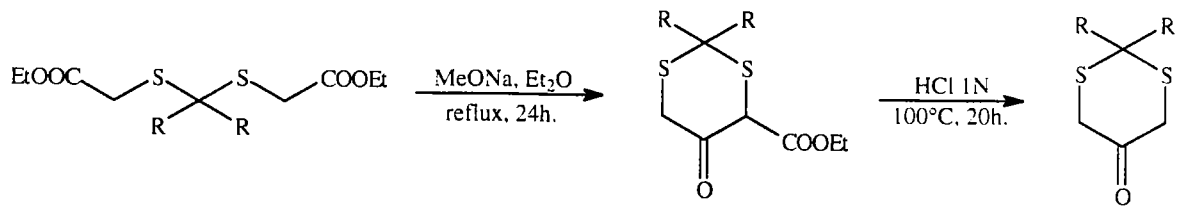
Produits	R	Rdt %[(a)]	Eb °C / mmHg
10a	H	76	126 / 0.1
10b	CH_3	78	131 / 0.1
10d	-$(CH_2)_5$-	96	165 / 0.3

(a) rendements calculés après purification par distillation sous pression réduite

I-3.2.2. Cyclisation de Dieckmann et décarboxylation des β-cétoesters

La préparation des dithiacycloalcanones à partir des diesters comportant deux atomes de soufre s'effectue dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites précédemment, et nous avons rassemblé ces différents résultats dans le tableau 8.

Tableau 8 : Obtention des 1,3-dithiacyclohexanones par réaction de cyclisation de Dieckmann



10a-c **11a-c** **12a-c**

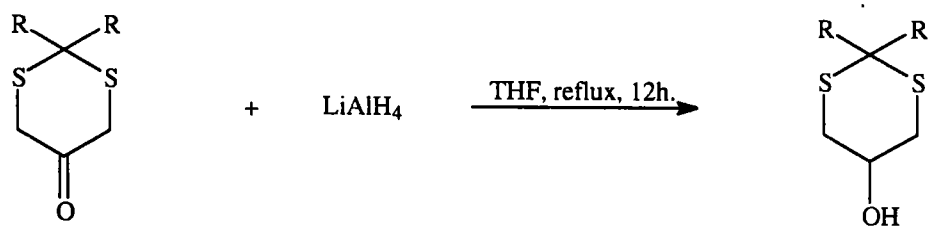
Produits	R	Rdt%[a]
12a	H	79
12b	CH_3	68
12c	$-(CH_2)_5-$	88

(a) rendements calculés sur les deux étapes : cyclisation et décarboxylation

I-3.2.3. Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium

Le traitement des 1,3-dithiacyclohexan-5-ones par de l'hydrure de lithium et d'aluminium [72] dans le tétrahydrofurane permet la formation des 1,3-dithiacyclohexan-5-ols avec de bons rendements (tableau 9).

Tableau 9 : Réduction des 1,3-dithiacyclohexanones **12a-c** en 1,3-dithiacyclohexanols **13a-c**



12a-c **13a-c**

Produits	R	Rdt %[a]
13a	H	53
13b	CH_3	54
13c	$-(CH_2)_5-$	78

(a) rendements calculés après purification par chromatographie

II- Synthèse d'un alcool hétérocyclique polyazoté et de dithiacycloalcanols par réaction de condensation intermoléculaire

La méthode de cyclisation de Dieckmann est limitée à la préparation de petits cycles comportant 5 ou 6 atomes. Il nous a été impossible, comme le montrent les essais que nous avons réalisés au paragraphe A-I-3.1.2, d'obtenir un cycle comportant 7 atomes. Pour ce faire, nous avons eu recours à une chimie différente. Afin de synthétiser des hétérocycles de taille moyenne polyazotés et polysoufrés, nous avons utilisé une réaction de condensation intermoléculaire selon le schéma réactionnel suivant (schéma 10) :

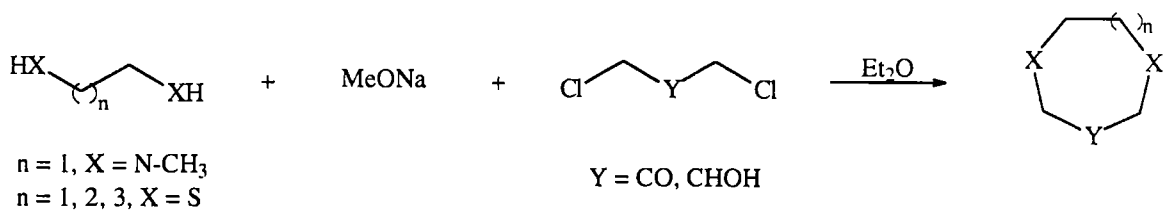
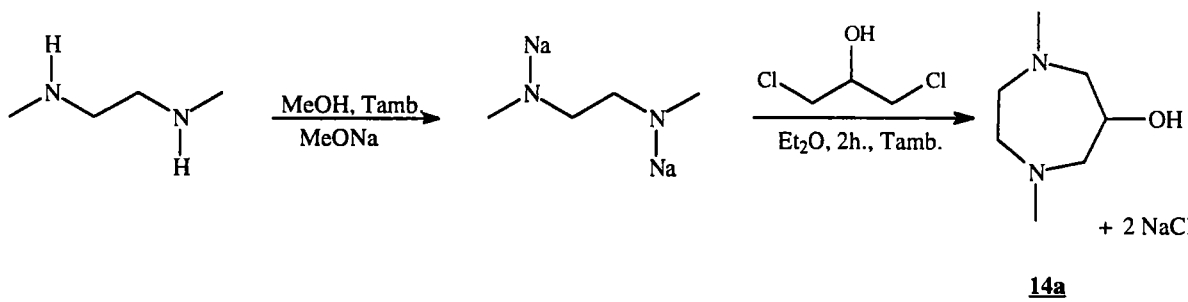


Schéma 10

Il s'agit de la condensation d'un dimercaptan ou d'une diamine sur la dichloroacétone ou le 1,3-dichloropropan-2-ol. Cette méthode permet l'accès aux produits désirés.

II-1. Synthèse d'un cycle diazoté

La synthèse du 1,4-diméthyl-6-hydroxy-1,4-diazépine, hétérocycle polyazoté, a été réalisée [60], [73], [74] selon le schéma suivant (schéma 11) :

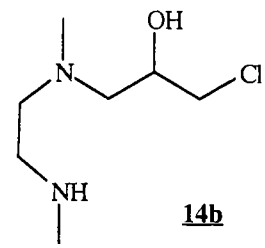


14a

Schéma 11

Cette suite réactionnelle met en oeuvre successivement, la préparation du sel de sodium de la N,N'-diméthyléthylène diamine, puis la condensation de cette dernière sur le 1,3-dichloropropan-2-ol à température ambiante.

Nous avons ainsi obtenu la 1,4-diméthyl-6-hydroxy-1,4-diazépine **14a** de façon très minoritaire en mélange avec un produit de non cyclisation **14b** (schéma 12). Cependant, ces deux composés n'ont pas pu être séparés par chromatographie sur gel de silice. La suite des synthèses sur ce produit n'a donc pu être poursuivie.

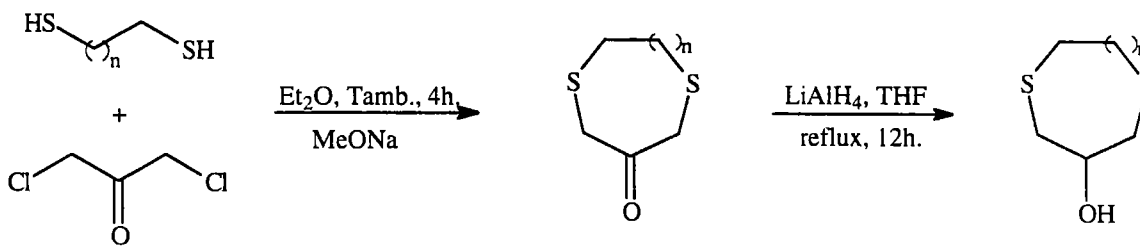


14b

Schéma 12

II-2. Synthèse de 1,4, 1,5 et 1,6-dithiacycloalcanols

Ces composés comportant 7, 8 ou 9 chaînons peuvent être obtenus en deux étapes qui sont d'abord la condensation d'un dimercaptan sur la dichloroacétone [75], puis la réduction de la cétone par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofurane (schéma 13).



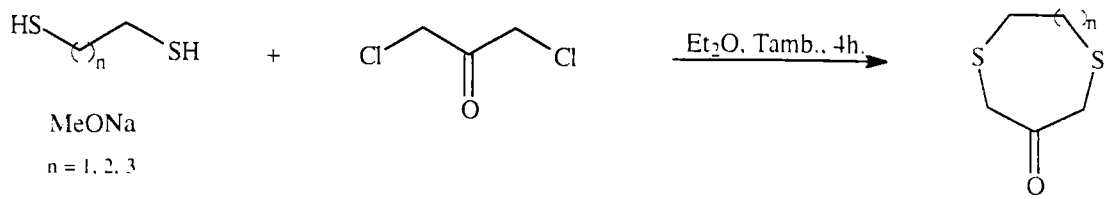
15a, b, c **16a, b**

Schéma 13

II-2.1. Condensation d'un dithiol sur la dichloroacétone

Le traitement d'un dimercaptan par le méthylate de sodium dans le méthanol, permet la préparation du dimercaptate de sodium ; ce dernier est additionné à la dichloroacétone dans l'éther pour aboutir aux dithiacycloalcanones désirées avec des rendements variables [75].
On constate une diminution du rendement lorsque la taille du cycle augmente ; en fait on augmente la proportion de polymères formés.

Tableau 10 : condensation d'un dithiol sur la dichloroacétone



15a, b, c

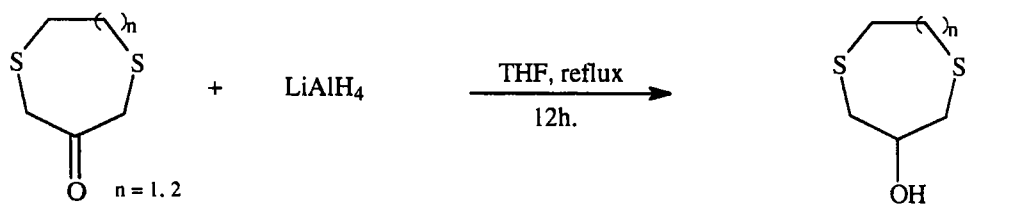
Produits	n	Rdt%[a]
15a	1	64
15b	2	31
15c	3	traces

(a) rendements calculés après purification par chromatographie

La condensation du 1,4-butanedithiol sur la dichloroacétone conduit à un rendement très faible (1%, en fait on observe quelques traces de produit formé), c'est pourquoi la suite des synthèses sur ce produit n'a pas été poursuivie.

II-2.2. Réduction de 1,4 et 1,5-dithiacycloalcanones

Le traitement des dithiacycloalcanones par de l'hydrure de lithium et d'aluminium [72] à reflux dans le tétrahydrofurane anhydre permet l'obtention des alcools correspondants avec des rendements corrects après purification par chromatographie sur gel de silice. Cette réduction s'effectue selon le schéma réactionnel suivant (schéma 14) :



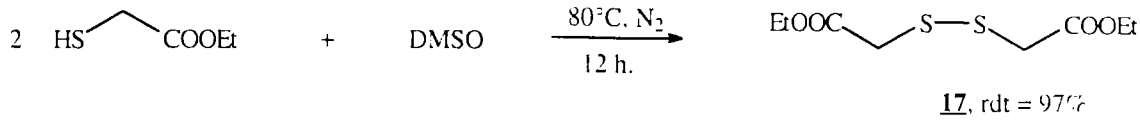
15a, b

16a, n = 1, rdt = 43%
16b, n = 2, rdt = 30%

Schéma 14

III- Préparation de cycles contenant la fonction disulfurée (S-S)

Nous avons envisagé la préparation du 1,2-dithiacyclopentanol par réaction de cyclisation de Dieckmann déjà explicitée dans les paragraphes précédents. Pour cela, nous avons été amené à préparer le diester contenant la fonction S-S par réaction d'oxydation du mercaptoacétate d'éthyle en présence de diméthylsulfoxyde [76]. Cette réaction (schéma 15) s'effectue avec un rendement de 97%.



17, rdt = 97%

Schéma 15

Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir le β-cétoester par réaction de cyclisation de Dieckmann (schéma 16). Dans tous les cas, on retrouve le produit de départ.

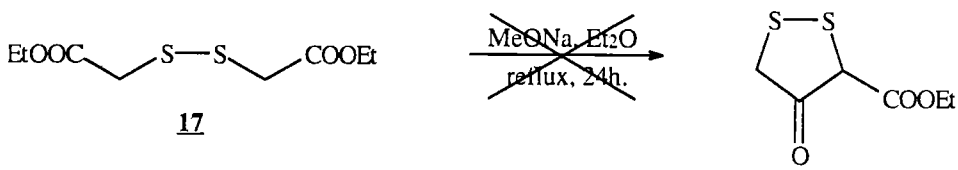


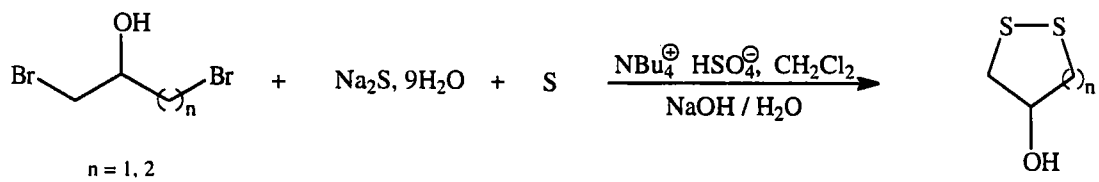
Schéma 16

Nous avons donc envisagé la synthèse de disulfures cycliques par traitement d'un dérivé dihalogéné par le disulfure de sodium Na_2S_2 [77]-[79]. Cette réaction est réalisée en catalyse par transfert de phase avec de bons rendements à partir d'halogénures primaires.

La catalyse par transfert de phase consiste à faire réagir un réactif et un substrat présents dans deux phases non miscibles grâce à un catalyseur, qui autorise la réaction [80], [81]. Le rôle de ce catalyseur est de transférer l'anion que l'on veut faire réagir dans la phase organique où se trouve le substrat que l'on veut transformer.

Le disulfure de sodium est préparé *in-situ* par réaction d'un équivalent de soufre sur le sulfure de sodium nonahydraté (Na_2S, $9H_2O$) en solution aqueuse basique.
Le catalyseur de transfert de phase est le tétrabutylammonium hydrogénosulfate.

Cette réaction a été réalisée à partir du 1,3-dibromopropan-2-ol et du 1,4-dibromobutan-2-ol selon le schéma 17. Les rendements sont satisfaisants et calculés après purification par chromatographie sur gel de silice.



18a, n = 1, rdt = 76%
18b, n = 2, rdt = 95%

Schéma 17

Il est possible également, selon le même principe, d'aboutir à des produits possédant un enchaînement S-S-S, cependant la réaction est moins sélective et conduit à un mélange de composés possédant le motif S-S et S-S-S très difficile à purifier [79], [82] . Nous n'avons donc pas envisagé cette synthèse sur nos substrats.

IV- Synthèse de 1,3-dithiane et 1,3,5-trithiane fonctionnalisés à partir de 1,3-dithiane et 1,3,5-trithiane

IV-1. Introduction-généralités

La littérature rapporte de nombreux travaux réalisés sur le 1,3-dithiane. Le grand nombre de publications qui lui ont été consacrées témoigne de l'intérêt qu'il a suscité chez les chercheurs organiciens. A notre connaissance, ce sont les dérivés qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux dans le cadre des réactions dites « à polarité inverse ».

Dès 1965, Corey et Seebach [83] ont su exploiter l'intérêt du 1,3-dithiane et les propriétés particulières qui concernent l'acidité du proton en α de l'atome de soufre. Leur stabilité à l'hydrolyse est élevée comme peuvent en témoigner les conditions souvent draconiennes nécessaires à la déprotection de la fonction carbonyle. Cette spécificité est connue sous le nom des « ions de Corey ».

La base la plus fréquemment utilisée pour métaller ces dérivés est le n-butyllithium. L'anion lithié du 1,3-dithiane est relativement stable, ceci étant attribué à l'effet stabilisant du soufre en α du carbanion [84]-[86]. En effet, les orbitales d du soufre jouent un rôle important lors de la formation du carbanion ; le soufre peut recevoir des électrons dans ses orbitales d vacantes, ce qui stabilise le carbanion généré (schéma 18).

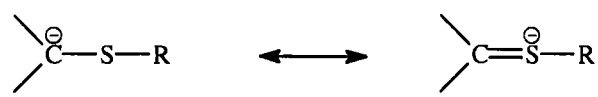
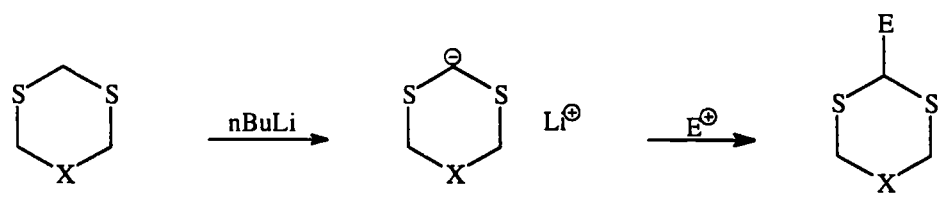


Schéma 18

En 1961, Oae et *al* [87] ont étudié les différents facteurs influençant l'acidité d'un site situé en α d'un atome de soufre. Pour cela, ils ont fait varier la nature du squelette carboné, le nombre d'atomes de soufre présent dans le substrat. Ce travail a fait l'objet d'une mesure de la vitesse de déprotonation du site en α du soufre selon la nature du substrat et de la base.

L'anion du 1,3-dithiane réagit avec de nombreux électrophiles [88]-[92] aldéhydes, cétones, dérivés halogénés, époxydes, disulfures, et permet l'obtention d'une large gamme de cycles soufrés fonctionnels. Nous rappelons ci-dessous le schéma réactionnel général. Dans le cadre de notre étude visant à synthétiser des monomères méthacryliques à partir d'alcools, nous nous sommes intéressés à la préparation de composés α-hydroxyalkylés et β-hydroxyalkylés. La littérature décrit également cette procédure sur le 1,3,5-trithiane [93], [94].



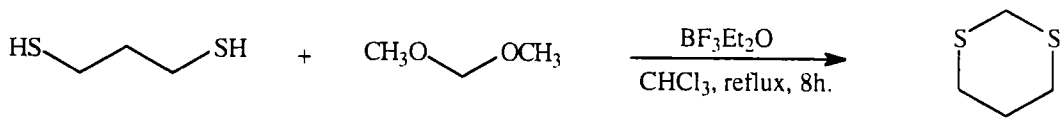
X = CH_2, S

Schéma 19

IV-2. Hydroxyalkylation du 1,3-dithiane

IV-2.1. Synthèse préalable du 1,3-dithiane

Le 1,3-dithiane est préparé par réaction du 1,3-propanedithiol sur le diméthoxymétane en présence de trifluorure de bore ethérate [95] selon le schéma 20 avec un rendement de 74% après purification par recristallisation dans le méthanol.



19, rdt =74%

Schéma 20

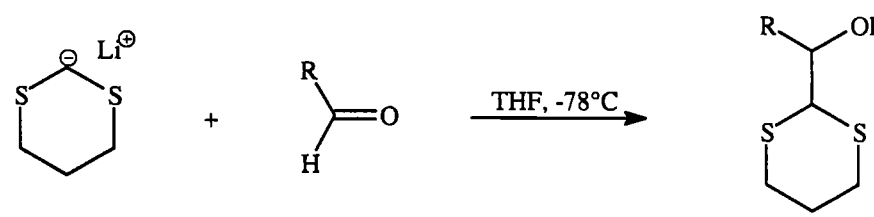
IV-2.2. Préparation de l'anion lithié du 1,3-dithiane

L'anion du 1,3-dithiane est préparé par réaction du n-butyllithium dans le tétrahydrofurane à une température comprise entre -40°C et -25°C pendant 1 heure et demie sous atmosphère d'azote. L'anion ainsi généré est relativement stable s'il est conservé en atmosphère inerte à -25°C.

IV-2.3. α-hydroxyalkylation

L'obtention de 1,3-dithiane α-hydroxyalkylés s'effectue par réaction de l'anion lithié sur des aldéhydes à une température de -78°C ; cette réaction est instantanée et totale. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 11 : α-hydroxyalkylation du 1,3-dithiane **19**



20a-c

Produits	R	Rdt %
20a	CH_3	96[a]
20b	CH_3-CH_2	98[b]
20c	Ph	88[a]

(a) rendements calculés après purification par chromatographie
(b) rendement calculé sans purification

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes limités à l'addition de divers aldéhydes. Il était intéressant de faire varier la nature du groupement R, et nous avons choisi d'introduire soit un groupement alkyle de taille variable, soit un groupement phényle.

IV-2.4. β-hydroxyalkylation

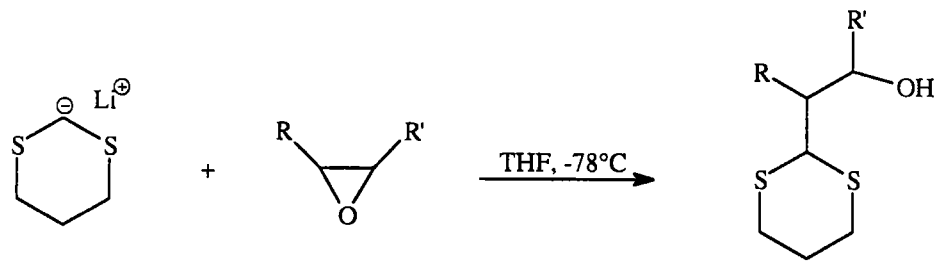
Comme précédemment, il est possible d'obtenir des 1,3-dithiane β-hydroxyalkylés par réaction de l'anion lithié du 1,3-dithiane sur des époxydes. Le choix des différents oxirannes a été guidé par les raisons suivantes :

- l'oxyde de cyclohexène permet d'introduire un système cyclique
- l'oxyde de propylène va permettre une comparaison avec le composé précédemment synthétisé.

L'utilisation du glycidol permet l'accès à un dérivé bisacrylique. Notre intérêt pour ce dernier type de composés réside dans son aptitude à former des réseaux réticulés en polymérisant. Ceci permettra une augmentation de la dureté du polymère sans pour autant être obligé de passer par la formulation.

La durée de la réaction après addition de l'électrophile est étroitement liée au degré de substitution des époxydes étudiés. La réaction s'effectue de façon régioséléctive : on obtient majoritairement l'alcool résultant d'une attaque nucléophile sur le carbone le moins encombré. Cependant, l'ouverture d'époxydes est très lente et s'effectue sur une période de 48 heures. Les rendements sont bons et sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 12 : β-hydroxyalkylation du 1,3-dithiane **19**



20d-f

Produits	R	R'	Rdt %
20d	H	CH_3	72[a]
20e	H	CH_2OH	50[b]
20f	$-(CH_2)_4-$		91[a]

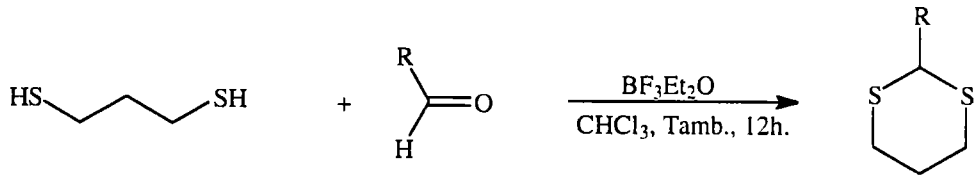
(a) rendements calculés après purification par chromatographie
(b) rendement calculé sans purification

IV-3. Hydroxyalkylation de 1,3-dithiane alkylés

IV-3.1. Synthèse de 1,3-dithiane alkylés

Ces composés peuvent être obtenus par réaction de thioacétalisation de composés carbonylés en présence d'acide de Lewis ou d'un catalyseur acide [96]. Nous avons préparé le 2-méthyl-1,3-dithiane et le 2-éthyl-1,3-dithiane par réaction du 1,3-propanedithiol respectivement sur l'acétaldéhyde et le propionaldéhyde en présence du trifluorure de bore ethérate [88] (tableau 13). L'acide de Lewis permet une activation de la fonction aldéhyde.

Tableau 13 : Obtention de 1,3-dithiane alkylés **21**



R = CH_3, C_2H_5

21a, b

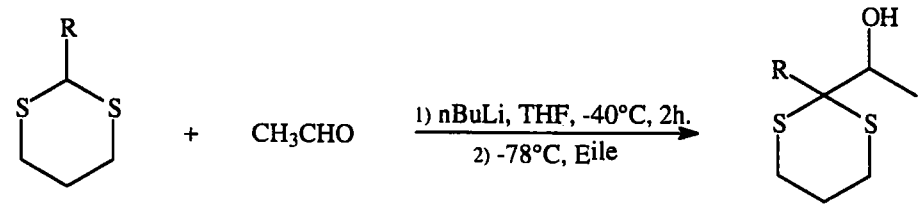
Produits	R	Rdt %[(a)]	Eb °C / mmHg
21a	CH_3	65	84 / 17
21b	CH_3-CH_2	71	91 / 10

(a) rendements calculés après distillation sous pression réduite

La formation de l'anion lithié d'alkyl-1,3-dithiane s'effectue dans des conditions opératoires similaires à celles explicitées précédemment (§ A-IV-2.2) ; cependant la présence d'un groupement alkyle implique un temps de réaction plus long qui est de 2 heures du fait de l'encombrement stérique plus important au niveau du site à déprotoner en position 2.

IV-3.2. α-hydroxyalkylation et β-hydroxyalkylation

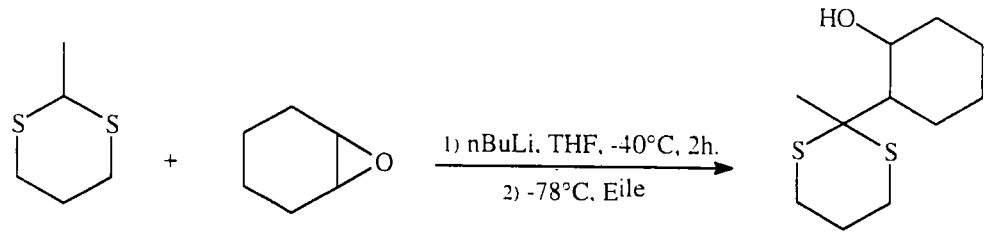
Comme nous l'avons décrit pour le 1,3-dithiane, il est possible dans les mêmes conditions de faire réagir les alkyl-1,3-dithiane avec des dérivés carbonylés. Les réactifs ont été choisis dans l'objectif de comparer les propriétés optiques des dérivés du 1,3-dithiane et d'alkyl-1,3-dithiane. L'acétaldéhyde a permis la synthèse de composés α-hydroxyalkylés avec de bons rendements. Enfin, l'oxyde de cyclohexène a servi à préparer un composé β-hydroxyalkylé, cet époxyde réagit vite et avec un bon rendement (schémas 21a et 21b).



R = CH_3, **21a**
R = C_2H_5, **21b**

22a, rdt = 82%
22b, rdt = 78%

Schéma 21a



21a

22c, rdt = 89%

Schéma 21b

Dans le cas d'α-hydroxyalkylation d'alkyl-1,3-dithiane, les rendements ont été calculés après purification par chromatographie sur gel de silice et sont satisfaisants ; dans le cas de β-hydroxyalkylation, le rendement est donné brut.

IV-4. Réaction d'α-hydroxyalkylation d'alkylthio-1,3-dithiane et du 1,3,5-trithiane

IV-4.1. Introduction

Toujours dans l'objectif d'établir des corrélations entre la structure chimique et les propriétés optiques de dérivés méthacryliques, nous avons envisagé la synthèse de structures comparables au 1,3-dithiane et comportant un rapport S / C le plus élevé possible, ceci afin d'augmenter l'indice de réfraction.

Pour atteindre cet objectif, nous avions le choix entre deux possibilités :

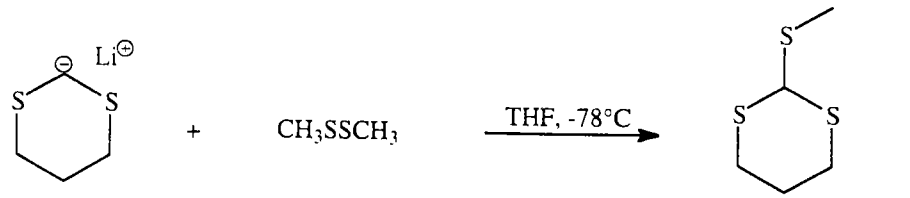
- introduire une fonction soufrée sur le 1,3-dithiane et plus précisément un groupement alkylthio en position 2.
- introduire un atome de soufre supplémentaire dans le cycle, ce qui nous a amené à fonctionnaliser le 1,3,5-trithiane.

Notre étude sur ces deux composés les alkylthio-1,3-dithiane et le 1,3,5-trithiane, s'est limitée à la préparation d'un dérivé α-hydroxyalkylé par réaction d'addition électrophile de l'acétaldéhyde. En effet, ceci permettra de comparer entre-eux différents produits ayant le même squelette carboné. Le but n'étant plus ici d'étudier l'influence du groupement fonctionnel mais plutôt d'appréhender l'influence de divers groupements comportant un atome de soufre.

IV-4.2. Synthèse d'alkylthio-1,3-dithiane

La littérature décrit la synthèse du 2-méthylthio-1,3-dithiane, préparé par réaction entre le tris(méthylthio)méthane et le 1,3-propanedithiol en présence de trifluorure de bore ethérate [97]. Le rendement de cette réaction est de 50% après purification par distillation sous pression réduite.

Nous avons choisi de préparer le 2-méthylthio-1,3-dithiane par réaction d'addition électrophile du diméthyldisulfure [98] sur l'anion lithié du 1,3-dithiane à basse température. Le rendement brut de cette réaction est de 92%.



23, rdt = 92%

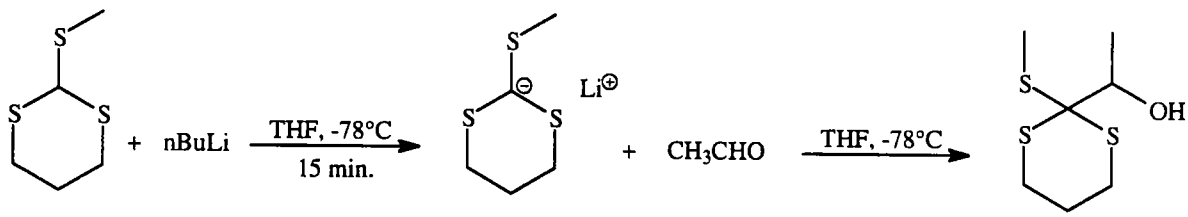
Schéma 22

Il faut noter que nous avons tenté d'introduire un groupement phénylthio dans les mêmes conditions opératoires, sans succès. Ceci peut paraître surprenant puisque en général, le diphényldisulfure est un électrophile trés réactif et supérieur aux équivalents alkylés. Cependant, il faut considérer que dans nos réactions, nous devions mettre en présence deux réactifs trés volumineux ce qui peut entraîner un empêchement stérique.

IV-4.3. Réaction d'α-hydroxyalkylation du 2-méthylthio-1,3-dithiane

La préparation [99] de l'anion lithié du 2-méthylthio-1,3-dithiane s'effectue à une température très basse de -78°C du fait d'une plus grande labilité de l'atome d'hydrogène en position 2 ; la réaction est très rapide. L'addition de l'électrophile s'effectue dans les mêmes conditions que celles qui ont été décrites pour le 1,3-dithiane.

Le dérivé α-hydroxyalkylé du 2-méthylthio-1,3-dithiane est ainsi obtenu avec un rendement brut de 88% selon le schéma réactionnel suivant :



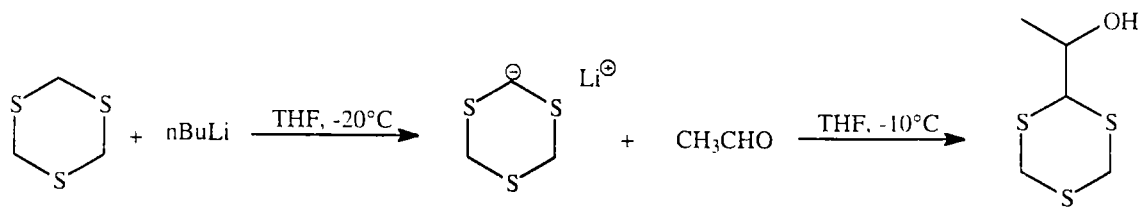
23 **24**, rdt = 88%

Schéma 23

IV-4.4. Réaction d'α-hydroxyalkylation du 1,3,5-trithiane

Le principe d'hydroxyalkylation du 1,3,5-trithiane est le même que pour le 1,3-dithiane. Cependant la réaction s'effectue à une température plus élevée du fait de la faible solubilité du 1,3,5-trithiane [93], [94]. C'est pour cette raison que les rendements de fonctionnalisation du 1,3,5-trithiane sont plus faibles.

L'α-hydroxyalkylation du 1,3,5-trithiane s'effectue selon le schéma réactionnel suivant (schéma 24) avec un rendement de 62%.



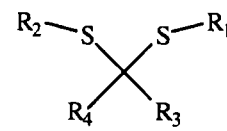
25, rdt = 62%

Schéma 24

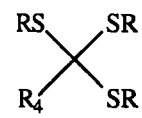
B- SYNTHESE DE DI(ALKYLTHIO)METHANE ET TRIS(ALKYLTHIO)METHANE α-HYDROXYALKYLES

I- Introduction

Après avoir synthétisé de nombreux dérivés soufrés cycliques, nous avons voulu synthétiser leurs homologues en série non cyclique. La préparation d'une famille de composés dérivés de 1,3-dithioacétals, présente plusieurs intérêts : elle va permettre entre autre la synthèse de 1,3-dithioacétals symétriques ($R_1 = R_2$), dissymétriques ($R_1 \neq R_2$) ainsi que l'introduction de noyaux aromatiques.



Pour parfaire cette étude et conserver la même logique qu'en série cyclique, nous avons envisagé la synthèse de tris(alkylthio)méthane (R = alkyle), ceci afin d'augmenter la proportion S / C dans la molécule.



La réactivité des dérivés di(alkylthio)méthanes a fait l'objet des premiers travaux qui ont été réalisés dans le domaine de la chimie des 1,3-dithioacétals en tant que site à déprotoner. En effet, Arens et ses collaborateurs [100] ont montré qu'il était possible de métaller le di(phénylthio)méthane par les amidures alcalins dans l'ammoniac liquide avec des rendements cependant très moyens. Pour arracher le proton acide de ce type de dérivés soufrés, Corey et Seebach [90], [91] ont utilisé le n-butyllithium dans le tétrahydrofurane avec de bons résultats.

Nous avons choisi d'utiliser un dérivé 1,3-dithioacétal aliphatique, à savoir le di(méthylthio)méthane **26a**, composé disponible commercialement.

Afin d'appréhender l'influence d'un noyau aromatique sur les propriétés optiques de nos monomères, nous avons synthétisé les dérivés méthacryliques du di(phénylthio)méthane et du di(benzylthio)méthane. Ces deux composés **26b** et **26c** ont dû être préparés.

Enfin, la synthèse d'une troisième catégorie de 1,3-dithioacétals a été envisagée : les dithioacétals dissymétriques.

Parallèlement, nous avons réalisé une réaction d'hydroxyalkylation de tris(alkylthio)méthanes et dans un souci de comparaison nous avons choisi le tris(méthylthio)méthane et le tris(phénylthio)méthane.

II- Synthèse de 1,3-dithioacétals symétriques

II-1. Préparation du di(phénylthio)méthane et du di(benzylthio)méthane

Nous avons à notre disposition deux voies d'accès possibles pour ces composés. La première consiste, d'une manière classique, à faire réagir un mercaptan sur le formaldéhyde (en solution à 36% dans l'eau) dans le toluène et en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique pendant 12 heures (schéma 25). Cette réaction a déjà été décrite au paragraphe A-I-3.2.1.

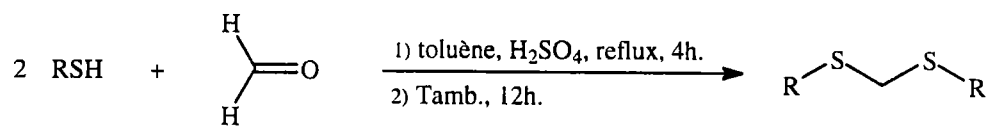


Schéma 25

La seconde est une réaction utilisant une catalyse par transfert de phase [101] où le thiol réagit avec le dichlorométhane selon le schéma réactionnel suivant :

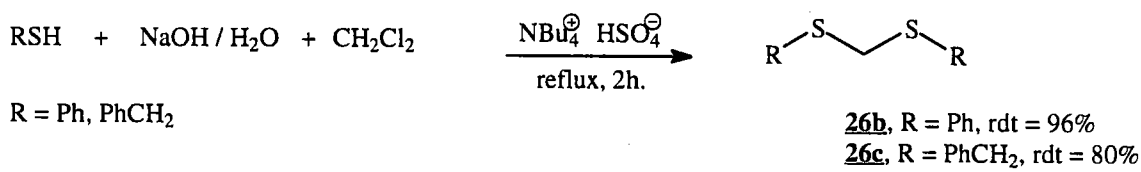


Schéma 26

Nous avons choisi la seconde méthode, car la catalyse par transfert de phase présente de nombreux avantages parmi lesquels, des rendements élevés, une meilleure sélectivité, des temps de réaction plus courts et des conditions opératoires plus douces [80], [81].

Par ajout de soude, on forme l'ion thiolate qui est connu pour être un bon nucléophile et de plus il peut très facilement être extrait de la phase aqueuse avec un contre-ion ammonium quaternaire. Le dichlorométhane sert à la fois de substrat dans la phase organique et de solvant. La double substitution des atomes de chlore du solvant par l'ion thiolate est complète en 2 heures à reflux.

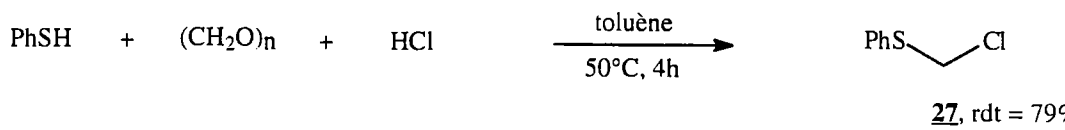
Le di(phénylthio)méthane **26b** et le di(benzylthio)méthane **26c** ont été obtenus avec des rendements de 96 et 80% respectivement, après purification par chromatographie sur gel de silice. On observe cependant la formation de produits secondaires au cours de la réaction qui sont respectivement : le diphényldisulfure et le dibenzyldisulfure.

III- Synthèse de 1,3-dithioacétals dissymétriques

L'éthylthio, phénylthiométhane a pu être préparé en deux étapes. Cette synthèse met en oeuvre successivement la préparation du chlorophénylthiométhane, puis la réaction de ce dernier sur un mercaptan pour obtenir le produit désiré.

III-1. Préparation du chlorophénylthiométhane

La réaction de chlorométhylation [102] consiste à faire réagir un mercaptan avec du paraformaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique concentré. Cette méthode est très classique dans le cas du benzènethiol et conduit à un rendement de 79% après purification malgré la formation de di(phénylthio)méthane en faible quantité (environ 12%, quantité estimée par RMN du proton) (schéma 27).



27, rdt = 79%

Schéma 27

Le mécanisme [102]-[104] de la réaction explique pourquoi il y a formation de ce produit secondaire ; en effet, dans ce cas on a affaire à une double thioalkylation. On assiste alors au départ du chlore pour donner lieu à la formation d'un ion intermédiaire carbénium-sulfonium. Cet ion intermédiaire peut alors subir l'attaque nucléophile d'une deuxième molécule de mercaptan (schéma 28).

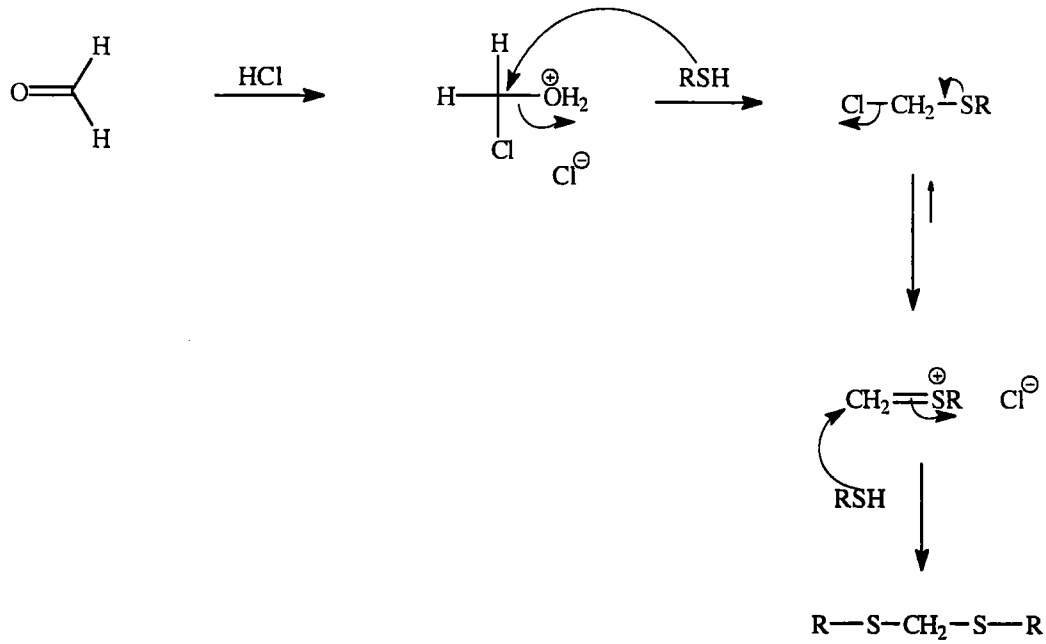
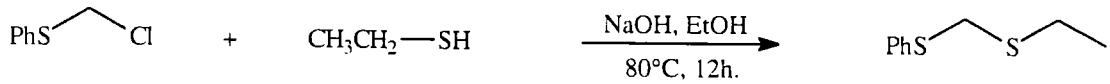


Schéma 28

Dans le cas du benzènethiol, l'ion carbénium-sulfonium se forme en très faible quantité car les doublets du soufre sont engagés dans le système électronique du noyau aromatique.

III-2. Condensation d'un mercaptan sur le dérivé thiochlorométhylé

L'éthylthio, phénylthiométhane a pu être obtenu par réaction de condensation du chlorophénylthiométhane sur l'éthanethiol en présence de soude dans l'éthanol selon la méthode de Reids [69]. Le rendement de la réaction est de 65% après purification (schéma 29).



26d, rdt = 65%

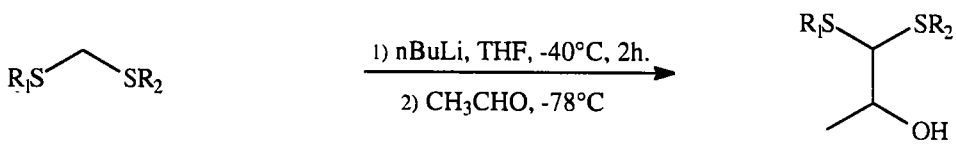
Schéma 29

IV- Réaction d'hydroxyalkylation de di(alkylthio)méthanes

Notre étude s'est limitée à la préparation de composés α-hydroxyalkylés par addition d'acétaldéhyde à partir des différents précurseurs dont nous avons décrit la synthèse précédemment.

Cette réaction d'α-hydroxyalkylation nécessite la préparation de l'anion lithié des di(alkylthio)méthane au moyen de n-butyllithium à une température de -40°C pendant deux heures. L'addition de l'acétaldéhyde s'effectue ensuite à une température de -78°C. La réaction est instantanée. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 14 : Addition d'acétaldéhyde sur l'anion lithié des di(alkylthio)méthanes **26**



26a, b, c : $R_1 = R_2 = CH_3$, Ph, $PhCH_2$
26d, $R_1 = CH_2CH_3$, R_2 = Ph

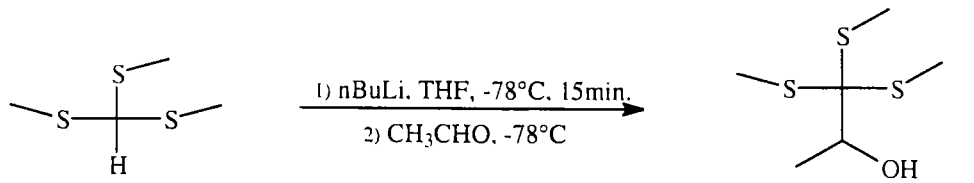
28a-d

Produits	R_1	R_2	Rdt %
28a	CH_3	CH_3	83[a]
28b	Ph	Ph	90[a]
28c	$PhCH_2$	$PhCH_2$	50[b]
28d	Ph	CH_3CH_2	90[a]

(a) rendements calculés après purification par chromatographie sur gel de silice
(b) rendement calculé sans purification

V- Hydroxyalkylation de tris(alkylthio)méthanes

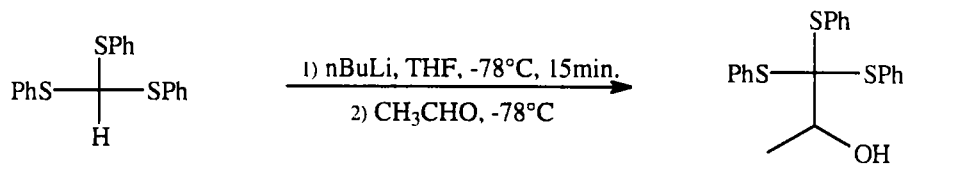
L'anion lithié est préparé par addition de n-butyllithium dans le tétrahydrofurane à -78°C ; sa formation est très rapide [98], [99]. L'addition de l'acétaldéhyde s'effectue à la même température. Le rendement de la réaction est de 97%, sans purification (schéma 30).



29a, rdt = 97%

Schéma 30

Par ailleurs, nous avons tenté la même réaction d'α-hydroxyalkylation du tris(phénylthio)méthane avec succès et le produit **29b** a pu être isolé avec un rendement de 98%, sans purification (schéma 31).



29b, rdt = 98%

Schéma 31

C- SYNTHESE DE 1,3-DITHIOACETALS A PARTIR D'HYDROXYCETONES

I- Introduction-généralités

Notre collaboration industrielle nous a incité à montrer qu'il était possible de synthétiser des dérivés méthacryliques de 1,3-dithioacétals par une méthode qui permet d'éviter l'utilisation de bases fortes tel que le n-butyllithium ; ce dernier impliquerait une synthèse dont la mise en oeuvre industrielle serait très délicate et dont le coût serait trop élevé.

Dans ce paragraphe, nous présentons une méthode traditionnelle de synthèse de 1,3-dithioacétals basée sur une réaction de protection de cétones. Ces méthodes trouvent leurs origines dans la chimie des stéroïdes où les 1,3-dithioacétals ont été développés comme groupement protecteurs de cétones. Depuis la première synthèse de dithioacétals en 1940, cette chimie a suscité un intérêt considérable pour ce qui est des réactifs nouveaux et catalyseurs permettant le passage d'une cétone à un 1,3-dithioacétal.

Les différents groupements carbonylés n'ont pas la même réactivité [106]. Ci-dessous, nous rappelons l'ordre de réactivité : aldéhydes aliphatiques > cétones aliphatiques > aldéhydes aromatiques et α, β-insaturés > cétones aromatiques et α, β-insaturés.

Le mode de protection évoqué fait appel à une catalyse acide combinée à un agent de déshydratation mécanique ou chimique. L'agent de déshydratation n'étant pas forcément nécessaire si le catalyseur acide a des propriétés de déshydratation et qu'il est utilisé dans les bonnes proportions.

Ces différentes méthodes, résumées par Fieser [107] en 1954, utilisent entre autres les catalyses suivantes :

- chlorure de zinc, sulfate de sodium [108], [109]
- acide chlorhydrique dans l'éther [110], [111]
- l'acide paratoluène sulfonique et entraînement azéotropique [112], [113]
- trifluorure de bore ethérate dans différents solvants [107], [114].

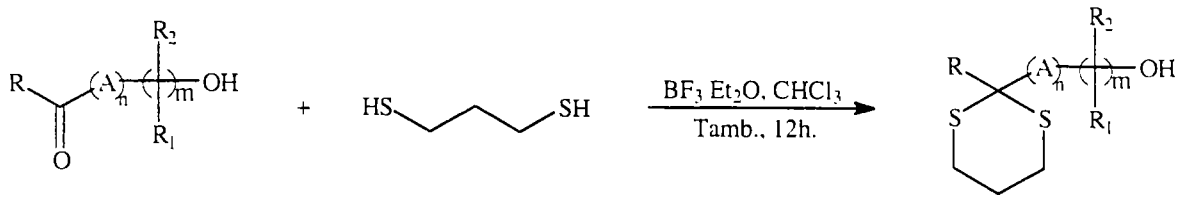
De nombreux catalyseurs de type acide de Lewis ont été examinés plus récemment. Citons à titre d'exemple, le chlorure d'aluminium : $AlCl_3$ [115] qui est un catalyseur et un agent de déshydratation très actif et qui permet la conversion d'aryl et de diaryl cétones en dithioacétals cycliques et non cycliques avec de bons rendements. Cependant, ce réactif n'est pas efficace lorsqu'il s'agit de substrats fragiles.

Si l'on examine attentivement la littérature, on peut se rendre compte que les 1,3-dithioacétals cycliques sont plus largement utilisés comme mode de protection que les 1,3-dithioacétals non cycliques car les rendements sont meilleurs. Pour notre part, nous avons étudié les deux types de protection (cyclique et non cyclique) à partir d'α, β, γ-hydroxycétones et d'hydroxyphénylcétones disponibles commercialement.

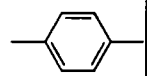
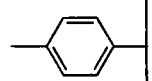
II- Accès à des dérivés du 1,3-dithiane et 1,3-dithiolane par réaction de protection d'hydroxycétones

Nous avons synthétisé les dérivés du 1,3-dithiane par réaction du 1,3-propanedithiol sur une cétone [107], [114] en présence d'un acide de Lewis le trifluorure de bore ethérate dans le chloroforme à température ambiante pendant 12 heures. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Obtention des dérivés hydroxyalkylés du 1,3-dithiane **31** à partir des hydroxycétones **30**



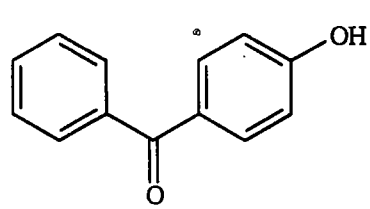
30 **31**

Produits	A	R	R_1	R_2	n	m	Rdt %[(a)]
31a	-	CH_3	H	H	0	1	93
31b	CH_2	CH_3	H	H	2	1	78
31c	-	CH_3	CH_3	H	0	1	93
31d	CH_2	CH_3	CH_3	CH_3	1	1	98
31e		CH_3	H	H	1	0	98
31f		Ph	H	H	1	0	95
31g	-	Ph	Ph	H	0	1	0

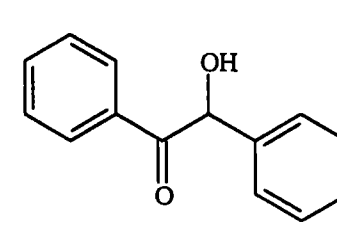
(a) rendements calculés sans purification

La réaction mise en oeuvre s'effectue avec de très bons rendements pour la majorité des substrats étudiés. On notera également que la réaction a été menée à partir d'hydroxyphénylcétones avec succès : la réaction est quantitative et très sélective.

Par contre, dans le cas de la benzoïne (schéma 32), nous n'avons en aucun cas observé la réaction souhaitée et avons toujours récupéré le produit de départ dans sa quasi-totalité. Ce résultat négatif est difficilement explicable. L'encombrement stérique ne semble pas être mis en cause, puisque la réaction a lieu sur l'hydroxybenzophénone **30f**.



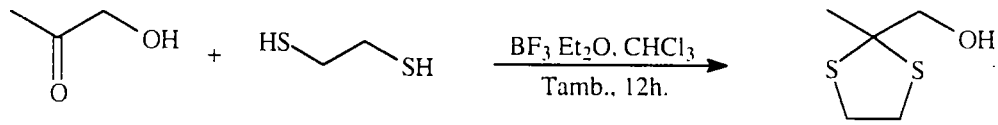
hydroxybenzophénone : **30f**



benzoïne : **30g**

Schéma 32

Enfin dans un souci d'étendre cette méthode à la préparation de dithioacétals variés, nous avons montré qu'il était possible d'aboutir à des dérivés du 1,3-dithiolane par réaction du 1,2-éthanedithiol sur l'hydroxyacétone. Cette réaction s'effectue dans de très bonnes conditions avec un rendement de 98% (schéma 33).



32, rdt = 98%

Schéma 33

III- Synthèse de 1,3-dithioacétals non cycliques par réaction de thioacétalisation

Par analogie avec les différentes réactions menées précédemment pour obtenir des dérivés du 1,3-dithiane et du 1,3-dithiolane, et après une étude de la littérature concernant les réactions de protection de cétones sous forme de dithioacétals, nous avons tenté la synthèse de 1,3-dithioacétals non cycliques à partir d'hydroxycétones. On trouve peu d'exemple de protection de cétones par des dithioacétals non cycliques car les rendements sont moins bons que dans le cas de 1,3-dithioacétals cycliques.

Pour mener à bien ce type de réaction, la littérature préconise l'emploi de catalyseurs acides. On trouve notamment toute sorte d'acide de Lewis parmi lesquels, le chlorure de zinc [109], le chlorure d'aluminium [115], le trifluorure de bore ethérate [107], [114], ainsi que des catalyseurs plus originaux comme la résine Amberlyst 15 [116] qui est un support d'acide sulfonique.

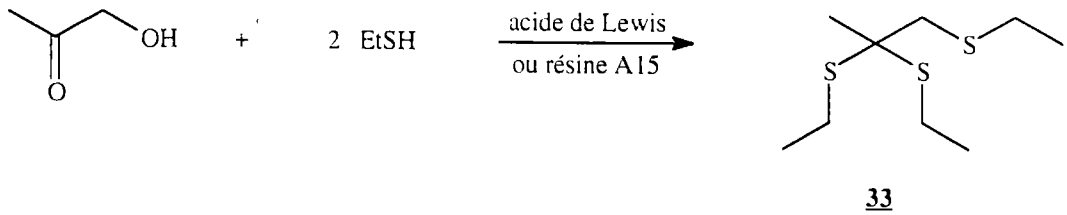
Nous avons choisi pour des raisons pratiques d'effectuer nos essais sur l'hydroxyacétone peu coûteuse, facile à manipuler dont les spectres ont l'avantage d'être facilement interprétables, et à partir de l'éthylmercaptan peu encombré.

Nous avons testé différents catalyseurs acides dans des conditions opératoires différentes pour mener à bien cette réaction. Le tableau 16 résume nos différents essais.

Tableau 16 : Essais de thioacétalisation de l'hydroxyacétone, rappel des conditions opératoires

Essais n°	Conditions opératoires
1	0.5 éq. BF_3 Et_2O, $CHCl_3$, 12h., température ambiante
2	1 éq. $ZnCl_2$, $CHCl_3$, 12h., température ambiante
3	0.5 éq. $AlCl_3$, $CHCl_3$, 2h., 0°C
4	résine A15, $CHCl_3$, 12h., reflux

Pour les trois premiers essais utilisant un acide de Lewis dans le chloroforme, nous avons observé le même résultat, à savoir, une thioacétalisation mais également une substitution de la fonction alcool par le dérivé soufré (schéma 34).



33

Schéma 34

Cette réaction passe probablement par la formation d'un carbocation, le départ de l'alcool est catalysé par l'acide présent dans le milieu [117]. Dans un tel mécanisme, la réactivité de l'alcool dépend de la stabilité du carbocation formé. L'essai 4 utilisant un catalyseur acide supporté, l'Amberlyst 15, conduit au même résultat.

Ces différents résultats nous ont incité à mener la réaction dans des conditions opératoires différentes, pour éviter l'emploi d'un acide de Lewis.

Il a été démontré par Ong et *al* [118] que l'utilisation d'un mercaptan en présence d'une quantité stoechiométrique de chlorotriméthylsilane permet la protection d'une fonction carbonylée en dithioacétals. Le mécanisme réactionnel est présenté ci-dessous :

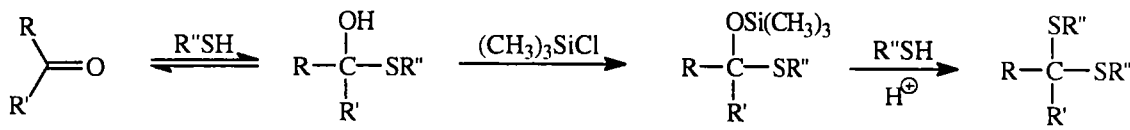
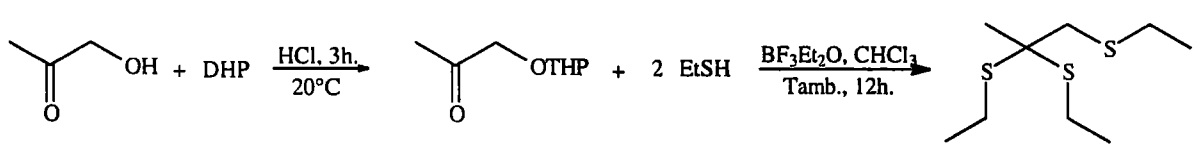


Schéma 35

Cette réaction est rapide, simple et elle permet de bons rendements. Elle est décrite dans la littérature [118] avec des mercaptans très variés : éthanethiol, arylthiol...

Nous avons tenté cette réaction à partir de l'hydroxyacétone et elle nous a conduit au même résultat que précédemment ; la thioacétalisation a lieu, mais elle est accompagnée d'une substitution de la fonction alcool par le mercaptan.

Pour éviter la réaction de substitution de la fonction alcool qui a lieu au cours de la thioacétalisation dans les conditions opératoires que nous avons testées, nous avons envisagé de protéger la fonction alcool au préalable. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser le dihydropyrane [119], [120] (schéma 36).



34, rdt = 80%

33

Schéma 36

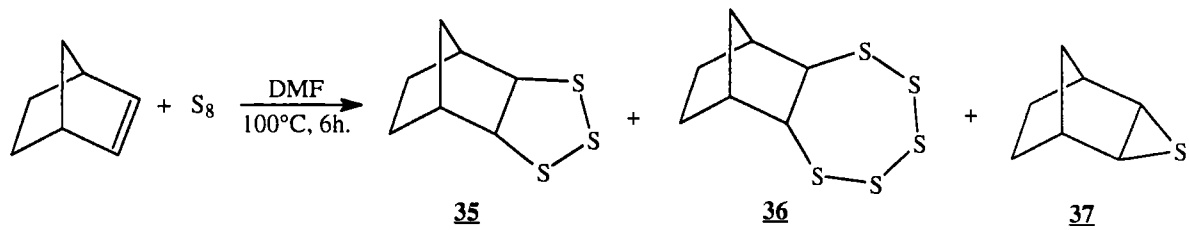
Malgré tout, le groupement tétrahydropyranyle est substitué par le mercaptan au cours de la thioacétalisation et donne le même résultat.

IV- Synthèse de 1,3-dithioacétals par réaction de dimercaptans cycliques sur l'hydroxyacétone

Nous avons étudié la réaction de thioacétalisation sur l'hydroxyacétone à partir de dimercaptans cycliques disponibles commercialement ou préalablement synthétisés.

IV-1. Préparation du 2,3-bicyclo [2,2,1] heptane dithiol

Le 2,3-bicyclo [2,2,1] heptane dithiol est préparé en deux étapes. La première étape consiste en l'addition du soufre [121] sur la double liaison éthylénique du bicyclo [2,2,1] hept-2-ène (norbornène). Cette réaction s'effectue dans un solvant aprotique polaire le diméthylformamide à reflux et conduit à la formation du trithiolane de façon majoritaire (schéma 37). L'analyse par spectrométrie de masse met en évidence la présence de produits secondaires : le pentathiépane et le thiirane en très faibles quantités.

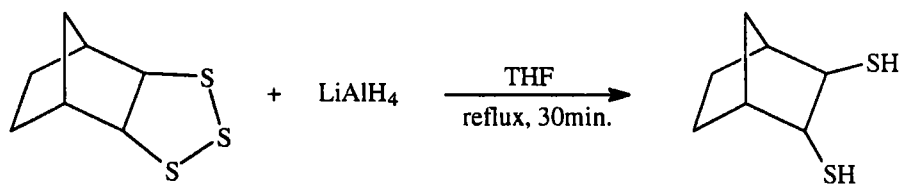


35 36 37

Schéma 37

Le trithiolane est obtenu avec un rendement de 63% après purification par chromatographie sur gel de silice.

La deuxième étape est une réduction du trithiolane précédemment isolé à l'aide d'hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofurane [122], [123]. Elle permet l'obtention du 2,3-bicyclo [2,2,1] heptane dithiol, celui-ci étant isolé mais non purifié (schéma 38).

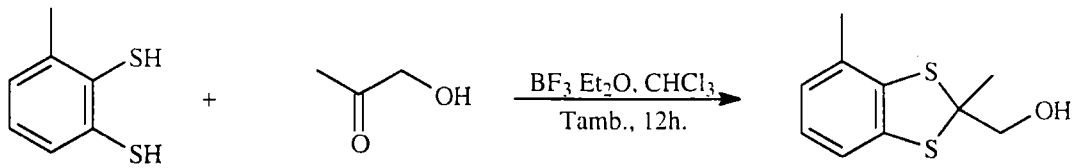


35 38

Schéma 38

IV-2. Réaction de thioacétalisation

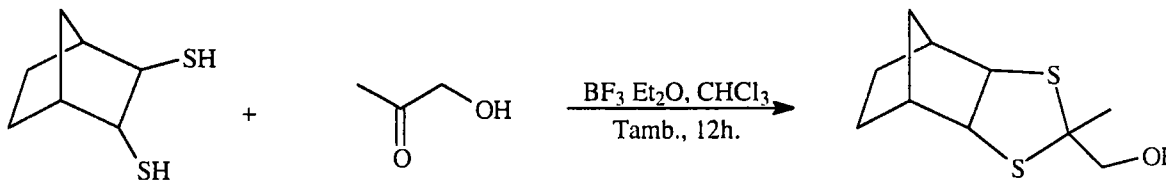
La réaction de thioacétalisation entre une hydroxycétone et les dimercaptans cycliques s'effectue comme précédemment en présence d'un demi équivalent de trifluorure de bore ethérate dans le chloroforme. Le 2,3-toluène dithiol réagit sur l'hydroxyacétone de façon quantitative selon le schéma réactionnel 39.



39, rendement quantitatif

Schéma 39

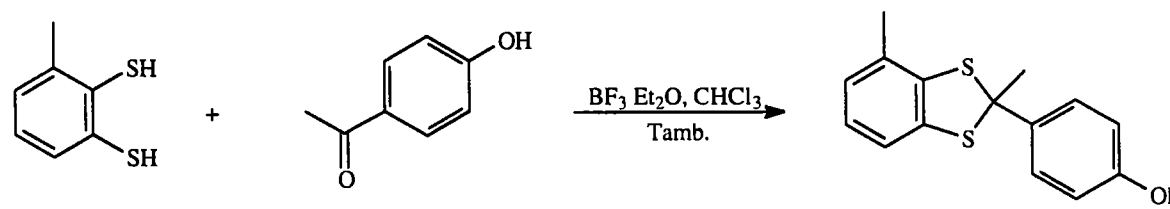
De la même façon, le 2,3-bicyclo [2,2,1] heptane dithiol réagit sur l'hydroxyacétone avec un rendement de 67% (schéma 40) :



38 **40**, rdt = 67%

Schéma 40

Par ailleurs, nous avons tenté une réaction de thioacétalisation entre le 2,3-toluène dithiol et l'hydroxyacétophénone sans succès (schéma 41). Cet échec peut être attribué à un encombrement stérique plus important de la fonction cétone, qui devient moins facile d'accès pour le dithiol.



41, rdt = 0%

Schéma 41

D- SYNTHESE D'ESTERS METHACRYLIQUES ET METHACRYLAMIDES

I- Synthèse d'esters méthacryliques par condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool

Dans ce paragraphe, nous décrivons la dernière étape de nos synthèses visant à préparer des monomères méthacryliques avec l'objectif d'en évaluer les propriétés optiques ; les résultats serviront à établir des corrélations structure / propriétés.

A partir d'alcools disponibles commercialement, ou à partir des alcools cycliques dont nous avons détaillé la synthèse précédemment, nous avons pu préparer une série de monomères méthacryliques dont la chaîne estérifiante est un hétérocycle ou un dérivé de 1,3-dithioacétals non cycliques.

Pour cela, nous avons condensé le chlorure de méthacryloyle sur un alcool en présence d'une amine tertiaire [124], la triéthylamine selon le schéma réactionnel 42 suivant :

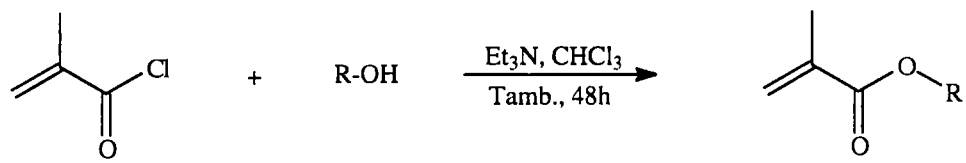


Schéma 42

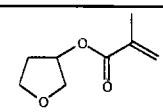
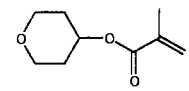
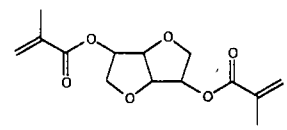
Rappelons, que les monomères ainsi obtenus sont facilement polymérisables c'est pourquoi la présence d'un inhibiteur de polymérisation tel que l'éther monométhylique de l'hydroquinone (EMHQ) ou le butylhydroxytoluène (BHT) est indispensable. Chacun de ces monomères a été purifié par chromatographie sur gel de silice.

Ci-dessous, nous avons détaillé les résultats obtenus par famille. Le radical R est un cycle oxygéné, azoté, soufré, un cycle aromatique soufré ou encore un dérivé de 1,3-dithioacétals non cycliques.

I-1. R est un cycle oxygéné

Les précurseurs de ces différents esters méthacryliques sont des produits commerciaux. Nous avons rassemblé ces monomères dans le tableau 17.

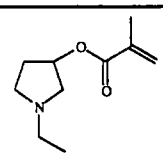
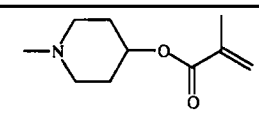
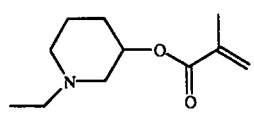
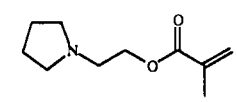
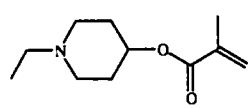
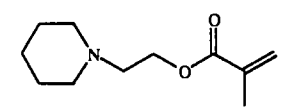
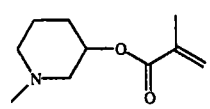
Tableau 17 : Synthèse d'esters méthacryliques **42** comportant dans la chaîne estérifiante un cycle oxygéné

n°	Produits	Rdt %
42a		64
42b		71
42c		56

I-2. R est un cycle azoté

Les précurseurs de ces différents esters sont, soit des produits commerciaux, soit des produits dont la synthèse a été détaillée précédemment

Tableau 18 : Synthèse d'esters méthacryliques **43** comportant dans la chaîne estérifiante un cycle azoté

n°	Produits	Rdt %	n°	Produits	Rdt %
43a		81	**43e**		68
43b		78	**43f**		78
43c		85	**43g**		82
43d		63			

I-3. R est un cycle soufré

L'étape d'estérification a été réalisée à partir des différents cycles soufrés dont nous avons détaillé la synthèse précedemment. Seul l'hydroxyméthylthiophène est un produit commercial. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau 19 : Synthèse d'esters méthacryliques **44** comportant dans la chaîne estérifiante un cycle avec un ou deux atomes de soufre

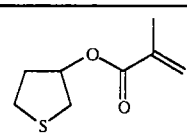
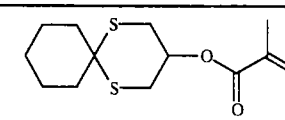
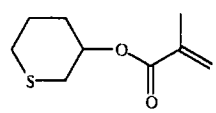
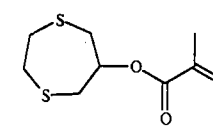
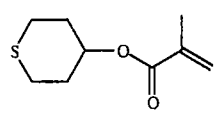
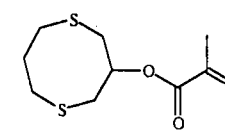
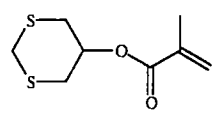
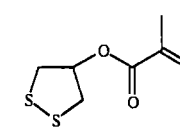
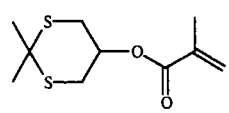
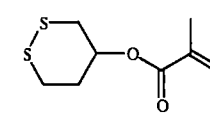
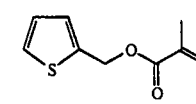
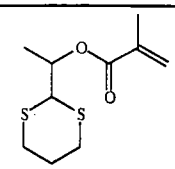
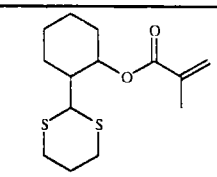
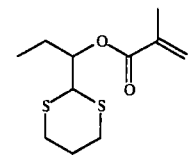
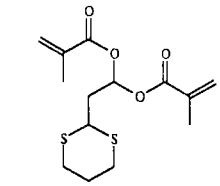
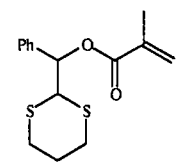
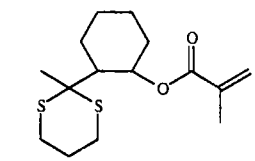
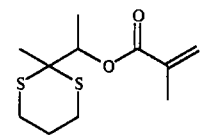
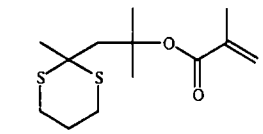
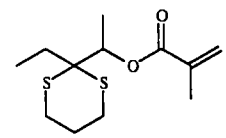
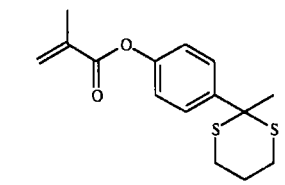
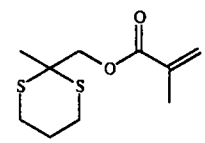
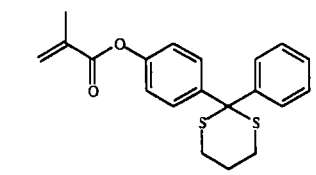
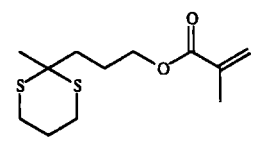
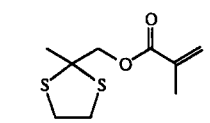
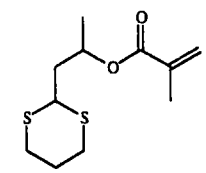
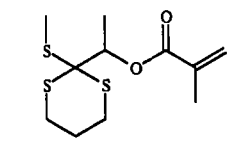
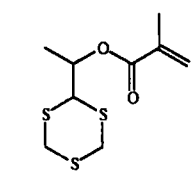
n°	Produits	Rdt %	n°	Produits	Rdt %
44a		56	**44f**		45
44b		35	**44g**		69
44c		57	**44h**		23
44d		32	**44i**		56
44e		27	**44j**		51
			44k		60

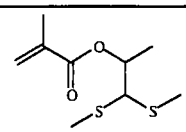
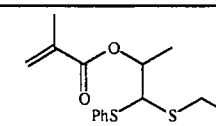
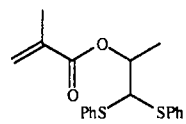
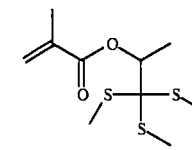
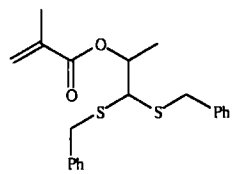
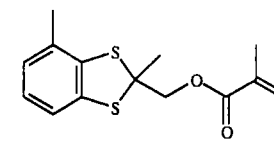
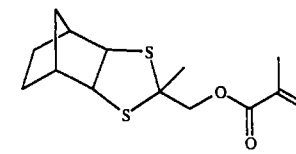
Tableau 20 : Synthèse d'esters méthacryliques **45** comportant dans la chaîne estérifiante un cycle de type 1,3-dithiane ou 1,3,5-trithiane

n°	Produits	Rdt %	n°	Produits	Rdt %
45a		52	**45i**		40
45b		56	**45j**		15
45c		48	**45k**		14
45d		48	**45l**		32
45e		53	**45m**		50
45f		53	**45n**		48
45g		71	**45o**		43
45h		41	**45p**		12
			45q		30

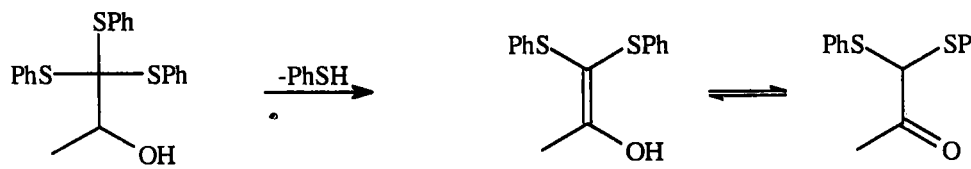
I-4. R comporte une fonction 1,3-dithioacétal non cyclique ou trisalkylthiométhane

Les précurseurs de ces différents esters méthacryliques sont des dérivés de type 1,3-dithioacétals ou trisméthylthiométhane dont la synthèse a été explicitée précédemment. Nous avons rassemblé ces monomères dans le tableau 21.

Tableau 21 : Synthèse d'esters méthacryliques **46** comportant dans la chaîne estérifiante une fonction 1,3-dithioacétal non cyclique ou trisalkylthiométhane

n°	Produits	Rdt %	n°	Produits	Rdt %
46a		15	**46d**		23
46b		32	**46e**		36
46c		20	**46f**		38
			46g		30

L'estérification de l'alcool dérivé du trisphénylthiométhane **29b** a conduit à un résultat particulier. Il n'a pas été possible d'obtenir le dérivé méthacrylique par condensation du chlorure de méthacryloyle [124] sur l'alcool. En effet, les trithioorthoesters sont des composés très instables [210] qui conduisent à une élimination d'une molécule de mercaptan dans certaines conditions (schéma 43).



29b **47**

Schéma 43

La structure **47** est confirmée par spectrométrie de masse.

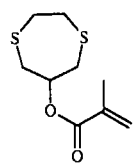
Remarque

Suite à l'intérêt porté à nos produits par la société Essilor et dans le cadre de la rédaction d'un brevet, nous avons été amenés à réaliser la polymérisation de deux de nos produits, à savoir les produits **44k** et **44g**.

Le monomère est préparé à l'abri de la lumière ultraviolette, on additionne au monomère un initiateur à raison de 0.1% en masse. Cette solution est ensuite injectée dans le moule de polymérisation. Cette dernière sera effectuée par irradiation ultraviolette. Le suivi cinétique est réalisé grâce à un spectromètre proche infrarouge qui permet d'observer la disparition de la bande C=C de l'acrylique à 6200 cm^{-1} pour les esters méthacryliques et environ 6140 cm^{-1} pour les thioesters méthacryliques.

L'homopolymère obtenu à partir du composé **44k** est très cassant, aucune mesure optique n'a pu être effectuée.

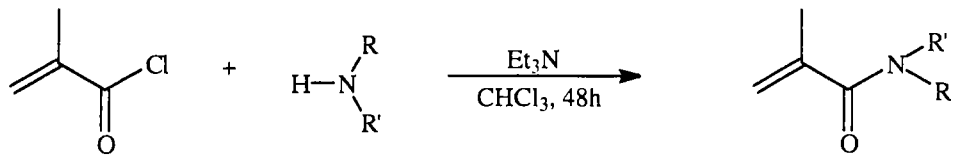
L'homopolymérisation du composé **44g** a pu être réalisée dans de bonnes conditions et nous présentons ci-dessous, les caractéristiques et propriétés optiques du monomère et du polymère.

monomère	**Propriétés du monomère**	**Propriétés du polymère**
	$n_D^{20} = 1.5447$	$n_D^{20} = 1.5892$
	$\nu_D = 39.5$	$\nu_D = 43.5$
	couleur transparente liquide stabilisé au BHT	couleur jaune et cassant d = 1.24

De plus, ceci nous a permis de vérifier l'écart Δ_n fréquemment admis existant entre un monomère et son homopolymère ; cet écart étant compris entre 0.02 et 0.04.

II- Préparation de méthacrylamides par condensation du chlorure de méthacryloyle sur une amine

La préparation de méthacrylamides se fait de façon analogue à celle des esters méthacryliques, c'est-à-dire par condensation du chlorure de méthacryloyle sur une amine (primaire ou secondaire) en présence de triéthylamine [124] (schéma 44). Chaque monomère est purifié par chromatographie sur gel de silice et les différents résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

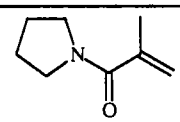
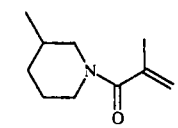
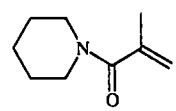
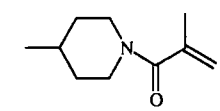
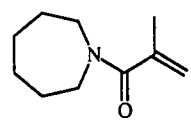
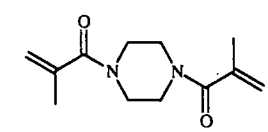
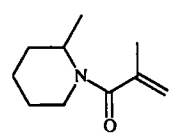
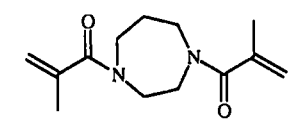
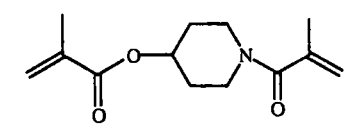


R = alkyle
R' = H, alkyle

48

Schéma 44

Tableau 22 : Synthèse de méthacrylamides **48**

n°	Produits	Rdt %	n°	Produits	Rdt %
48a		75	**48e**		68
48b		90	**48f**		65
48c		82	**48g**		75
48d		61	**48h**		65
			48i		55

E- PREPARATION DE THIOESTERS METHACRYLIQUES

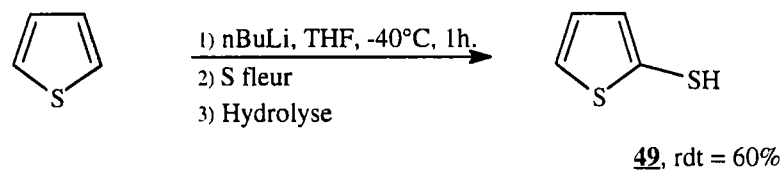
Pour certains des produits précédemment synthétisés en série esters méthacryliques, nous avons tenté d'effectuer la synthèse de leurs homologues soufrés les thioesters méthacryliques, afin de comparer leurs propriétés optiques.

Pour cela, nous avons préparé :

- des mercaptans à partir de dérivés non hydroxylés
- des mercaptans à partir des alcools précédents.

I- Synthèse du 2-thiophènethiol

Le 2-thiophènethiol est préparé à partir du thiophène [125], par réaction du n-butyllithium dans le tétrahydrofurane, puis par addition de soufre en fleur suivie d'une hydrolyse ; dans ces conditions, le 2-thiophènethiol est obtenu avec un rendement de 60% après purification par distillation sous pression réduite (schéma 45).



49, rdt = 60%

Schéma 45

II- Préparation du 2,5-dimercaptométhyl-1,4-dithiane

La synthèse du 2,5-dimercaptométhyl-1,4-dithiane est décrite par un brevet japonais[126] et s'effectue selon le schéma réactionnel 46 suivant :

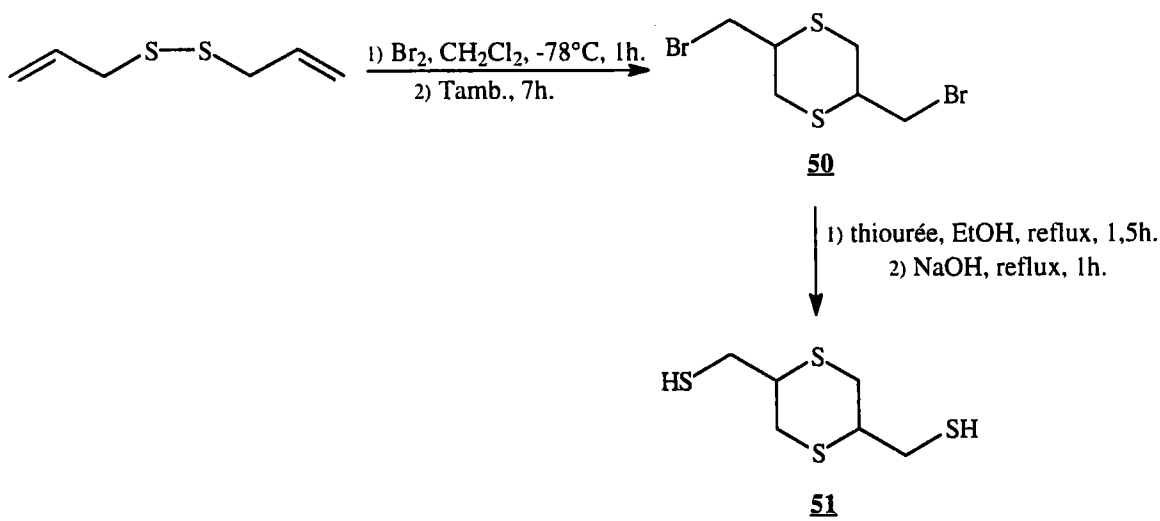


Schéma 46

En effet, il est possible de préparer un dérivé du 1,4-dithiane par réaction de dimérisation du diallyldisulfure en présence de brome dans le dichlorométhane et à basse température. L'obtention du dérivé dibromé passe par la formation du bromure de sulfénium [127] ; ce dernier s'additionne sur la double liaison éthylénique (processus intermoléculaire) *via* la formation d'un ion épisulfénium [128], [129]. Nous détaillons ci-dessous (schéma 47) le mécanisme réactionnel :

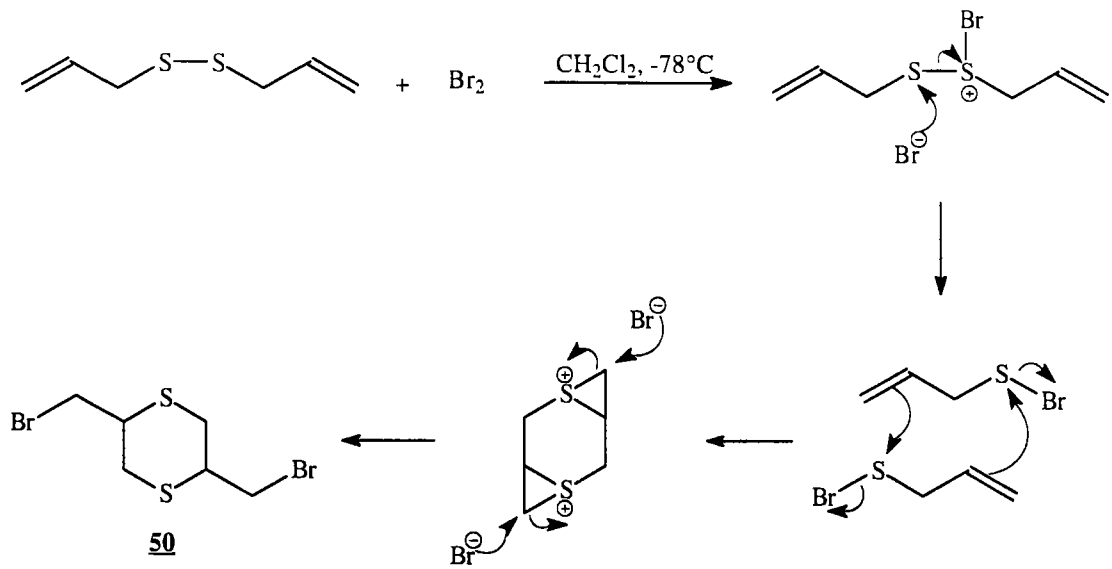


Schéma 47

L'attaque du thiiranium par la partie nucléophile c'est-à-dire l'ion bromure s'effectue sur le carbone le moins encombré : nous obtenons donc le produit d'addition anti-Markovnikov. Le dérivé bromé réagit ensuite avec la thiourée [130]-[132] pour former un sel d'isothiouronium ; celui-ci est hydrolysé avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium puis réacidifié avec une solution d'acide chlorhydrique pour libérer le mercaptan. Le mécanisme réactionnel est explicité ci-dessous (schéma 48) :

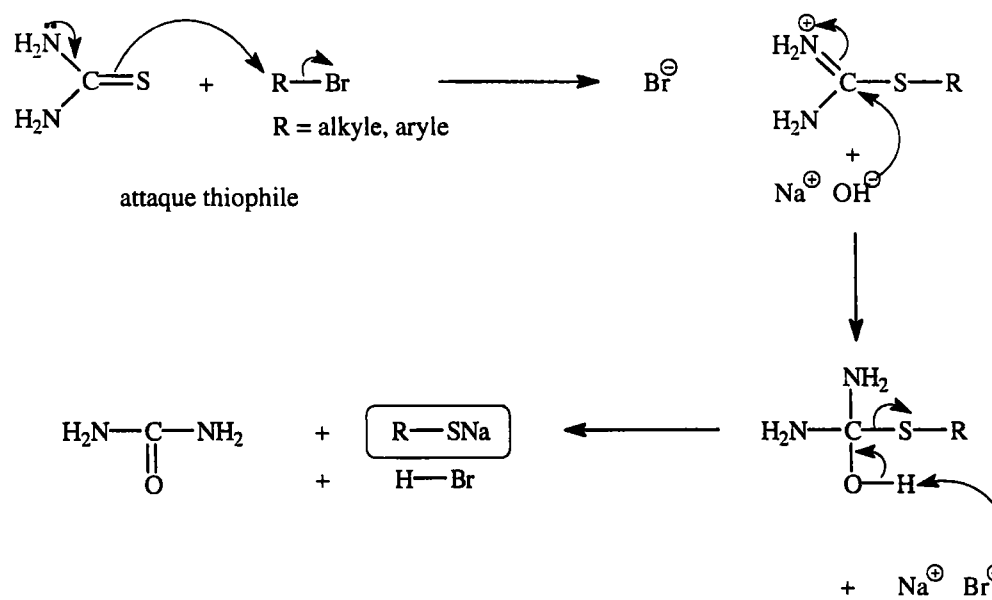
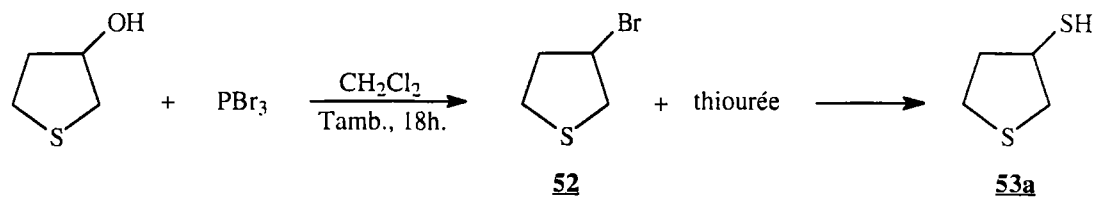


Schéma 48

III- Préparation de mercaptans à partir de substrats fonctionnels

Il existe de nombreuses méthodes permettant l'accès à des mercaptans à partir de substrats tels que les dérivés halogénés, les alcools... Nous avons tenté dans un premier temps, une méthode classique utilisant la thiourée. Pour cela nous avons appliqué le schéma de synthèse suivant qui consiste à faire réagir le tribromure de phosphore [133] sur un alcool dans le dichlorométhane à température ambiante, suivi de l'action de la thiourée pour obtenir le mercaptan (schéma 49).



52 53a

Schéma 49

Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir le dérivé bromé. Cette première étape donne lieu à la formation d'un mélange très complexe duquel le dérivé bromé n'a pu être isolé.

Cette première méthode nécessitant la synthèse préalable du dérivé halogéné, ayant échouée, nous avons envisagé l'obtention du mercaptan à partir d'un alcool.

III-1. Synthèse de mercaptans à partir d'alcools : utilisation du réactif de Lawesson

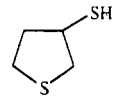
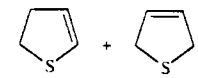
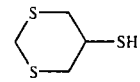
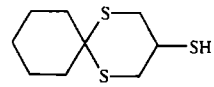
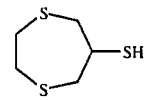
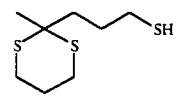
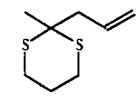
Nous avons utilisé le réactif de Lawesson [134] à raison de 0.55 équivalent dans le toluène à reflux pour transformer un alcool en mercaptan selon le schéma réactionnel 50.

53

Schéma 50

Cette réaction a été réalisée sur différents alcools (nous avons choisi un dérivé par famille de produits décrits précédemment) synthétisés dans le chapitre précédent et les résultats sont rassemblés dans le tableau 23.

Tableau 23 : Utilisation du réactif de Lawesson pour l'obtention des mercaptans **53**

n°	Produits	Produits secondaires
53a		 16%
53b		aucun
53c		aucun
53d		aucun
53e		

Dans tous les cas, les mercaptans sont caractérisés par GC/MS, mais ne sont pas purifiés étant donné leur instabilité (oxydation spontanée en disulfure au contact de l'air). Le mécanisme réactionnel est présenté ci-dessous (schéma 51) :

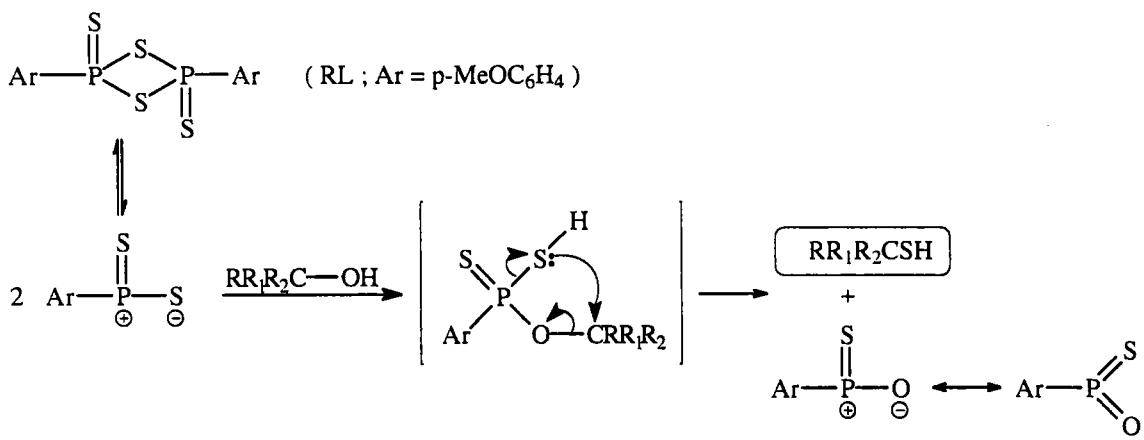
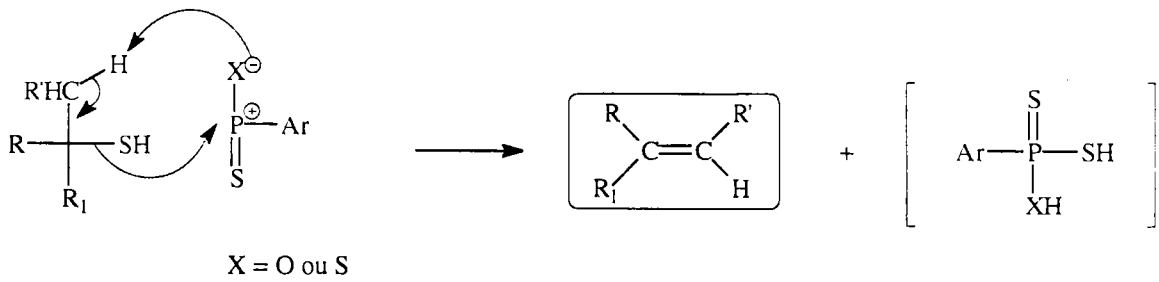


Schéma 51

Le 2,4-bis(para-méthoxyphényl)-1,3-dithiaphosphetane-2,4-disulfide ou réactif de Lawesson donne lieu par dissociation à la formation de 2 entités dipolaires ; la première étape est une attaque nucléophile de l'alcool sur cette entité dipolaire qui donne lieu à la formation d'un intermédiaire acide thiophosphorique.

Dans un deuxième temps, le thiol est obtenu par addition du P-SH sur l'atome de carbone du groupement O-CRR_1R_2 suivie d'une rupture de la liaison C-ORR_1R_2.

Lorsque le substrat possède un hydrogène en position α, l'utilisation du réactif de Lawesson risque de donner lieu, tout d'abord à la formation du mercaptan désiré, mais également à la formation de produits secondaires (schéma 52).



X = O ou S

Schéma 52

L'analyse de nos résultats montre que dans le cas du thiacyclopentanol, la réaction donne lieu à la formation de produits secondaires malgré l'utilisation du réactif de Lawesson à raison de 0.55 équivalent. On observe donc la formation du 2,3-dihydrothiophène et du 3,5-dihydrothiophène à raison de 16% à côté du thiol attendu. Un résultat identique est observé dans le cas du 2-méthyl, 2-(3'-hydroxypropyl-1')-1,3-dithiane.

IV- Synthèse de thioesters méthacryliques

IV-1. Description des différents méthodes

Une recherche bibliographique exhaustive nous a permis le recensement de toutes les méthodes de synthèse ayant été utilisées pour préparer des acides 2-méthyl, 2-propènethioïques.

Dans la littérature, les thioesters méthacryliques sont synthétisés essentiellement selon deux méthodes :

- l'une indirecte utilisant des produits de départ non acryliques [135]-[141],
- l'autre directe, utilisant le chlorure de méthacryloyle.

Cette dernière méthode est très développée et de nombreux modes opératoires sont possibles :

- réaction avec des mercaptates alcalins en milieu aqueux [142]-[148] ou en milieu organique [149]-[152],
- réaction avec des mercaptans en présence d'une amine tertiaire (triéthylamine [153]-[158], pyridine [159]-[161] ...),
- ou encore, réaction en présence d'un acide de Lewis [162] ou par catalyse par transfert de phase [163], [164].

Des travaux récents, réalisés au laboratoire dans le cadre d'une thèse [124], ont eu pour objectif de déterminer les meilleures conditions pour obtenir une bonne sélectivité de la réaction de thioestérification. L'analyse de ces différents travaux nous permet les conclusions suivantes :

- les thioesters méthacryliques ont été obtenus essentiellement à partir de l'acide méthacrylique ou du chlorure d'acide correspondant,

- les réactions ont été réalisées selon plusieurs schémas possibles : activation de la fonction acide ou dérivé ou emploi d'un mercaptan sous sa forme neutre ou saline,

- la réaction de thioestérification entre en compétition avec la réaction de Michaël due à la présence de la double liaison acrylique, d'où l'intérêt d'activer la fonction acide ou encore d'avoir recours à l'emploi d'un mercaptate, entité plus nucléophile.

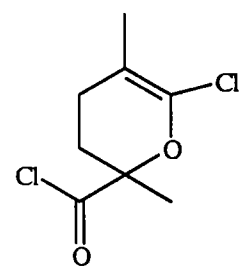
Il faut noter également que l'acide chlorhydrique formé au cours de la thioestérification d'un chlorure d'acide peut également réagir sur la double liaison acrylique s'il n'est pas piégé. La synthèse de thioesters selon la voie classique (réaction entre le chlorure de méthacryloyle et les mercaptans ou mercaptates) est rendue complexe par des réactions secondaires et compétitives qui sont essentiellement dues à l'addition de Michaël.

Ces problèmes ont pu être résolus en partie en adoptant les conditions opératoires suivantes :

- mercaptates alcalins,
- milieu organique sous atmosphère d'azote,
- température de réaction inférieure à 0°C.

Cependant, les méthodes de synthèse utilisant le chlorure de méthacryloyle posent certains problèmes et notamment :

- la distillation préalable du chlorure de méthacryloyle pour s'affranchir du dimère de structure A présent dans le produit commercial. Or cette étape de purification est très difficile à mettre en oeuvre étant donnée la toxicité de ce produit,
- il se pose également des problèmes au niveau industriel, comme la disponibilité et la mise en oeuvre industrielle de ce type de synthèse.



structure A

Nous avons tenté la mise au point d'une voie d'accès différente aux thioesters méthacryliques utilisant comme matière première, soit l'acide méthacrylique, soit l'anhydride méthacrylique. Les différents essais ont été réalisés sur le sulfure de mercaptoéthyle (SME) ou sur le n-butylmercaptan ; le choix de ces deux substrats a été guidé par des raisons industrielles.

IV-2. Etude des réactions utilisant l'acide méthacrylique et l'anhydride méthacrylique

IV-2.1. Procédé utilisant l'acide méthacrylique

Dans un premier temps, nous avons tenté d'obtenir le dérivé méthacrylique du sulfure de mercaptoéthyle (SMEMA) **54** par des réactions simples. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 24 et montrent clairement que la fonction acide doit être activée si l'on veut réaliser une réaction de thioestérification.

Tableau 24 : Essais de condensation de l'acide méthacrylique sous différentes formes sur le sulfure de mercaptoéthyle, rappel des conditions opératoires

Réactifs	**Solvants testés**	**Résultats**
SME, AM, H^+	CH_3CN, CH_2Cl_2, benzène, hexane	produit de départ
SMEK, AM	CH_3CN, CH_2Cl_2, DMF, toluène	produit de départ

IV-2.2. Thioestérification de l'acide méthacrylique via l'activation de la fonction acide

La littérature décrit plusieurs méthodes qui consistent en premier lieu à activer la fonction acide [165]. Citons en particulier l'activation par les chlorure [166], cyanure [167] ou azoture [167] de phosphoryles en anhydrides phosphocarboxyliques capables de réagir avec un thiol ou un thiol sous la forme de son sel de thallium. Ce mode d'activation est illustré par le schéma 53 suivant :

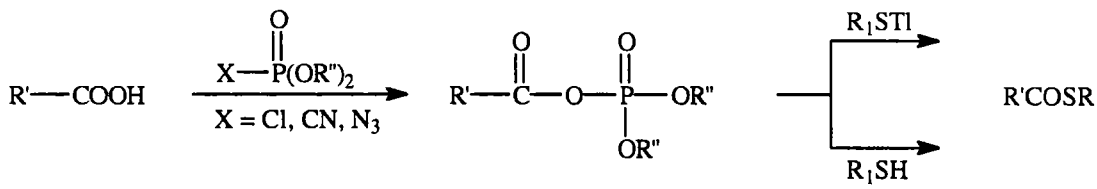


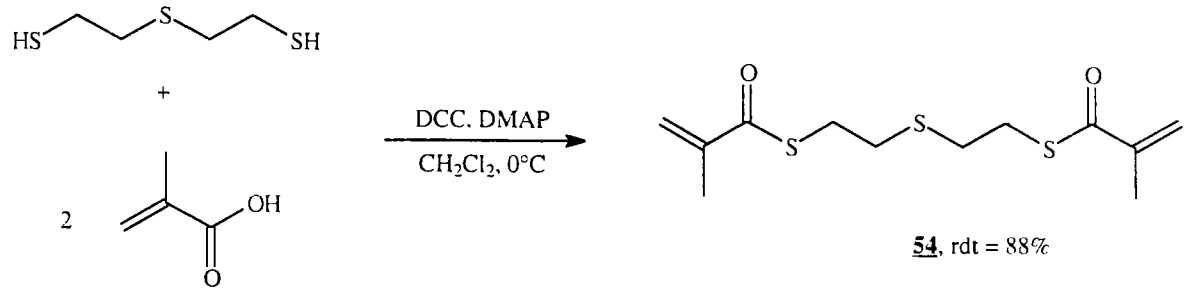
Schéma 53

Il existe d'autres modes d'activation, sous forme d'ester carboxylique [168]-[170] utilisant le dicyclohéxylcarbodiimide [169], le carbonyldiimidazole [171] ... Ces différents méthodes seront pour la plupart explicitées dans les paragraphes qui vont suivre.

IV-2.2.1. Utilisation du dicyclohéxylcarbodiimide (DCC)

Cette méthode d'activation est préconisée par les travaux de B. Nieses et W. Seglich [169]. En effet, le traitement de l'acide méthacrylique par une quantité stoechiométrique de dicyclohéxylcarbodiimide dans le dichlorométhane, à froid, permet la formation d'un intermédiaire réactionnel puis celle du thioester par addition du mercaptan (schéma 54).

L'emploi de diméthylaminopyridine (DMAP) en quantité catalytique (3 à 5% en mole par rapport à l'acide) permet d'accélérer la thioestérification en minimisant la formation de produits secondaires.



54, rdt = 88%

Schéma 54

Le mécanisme de la réaction est détaillé ci-dessous (schéma 55) :

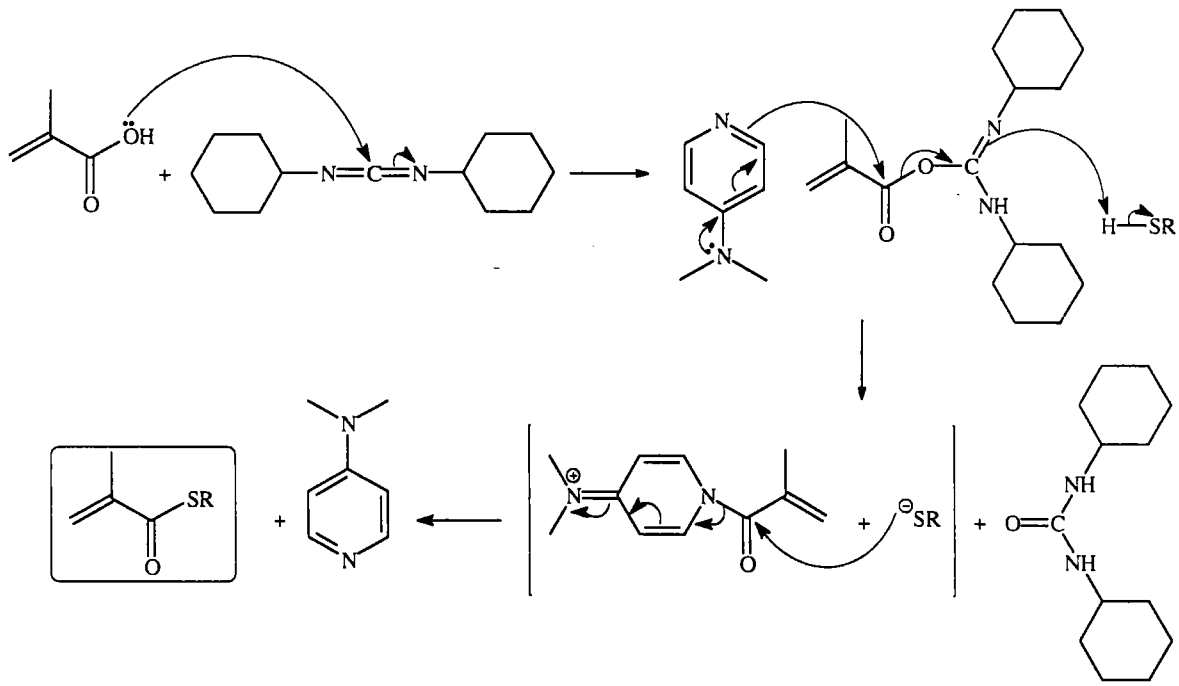


Schéma 55

Différents essais ont été réalisés afin de minimiser l'emploi des différents réactifs ; ils sont décrits dans le tableau 25, et ils permettent également de cerner l'activité de la diméthylaminopyridine.

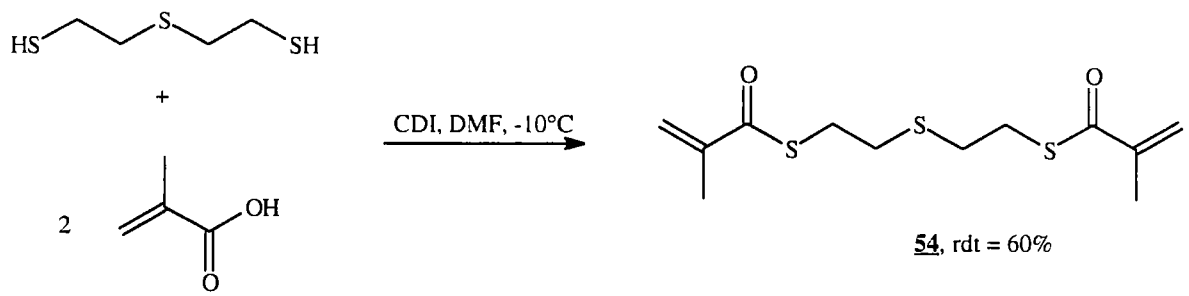
Tableau 25 : Essais de condensation de l'acide méthacrylique sur le sulfure de mercaptoéthyle en présence de dicyclohéxylcarbodiimide

Catalyseurs	**Rendement en SMEMA 54 (%)**
aucun	36
Et_3N	38

L'examen de ces résultats, prouve que seul l'emploi de diméthylaminopyridine permet d'obtenir un rendement convenable.

IV-2.2.2. Utilisation du carbonyldiimidazole (CDI)

L'utilisation de carbonyldiimidazole [171] en quantité stoechiométrique par rapport à l'acide a permis d'obtenir le SMEMA (schéma 56) avec un rendement de 60%. Cette réaction s'effectue à froid, sous courant d'azote et utilise le diméthylformamide comme solvant. La transformation n'est pas totale et les réactifs sont difficiles à éliminer.



54, rdt = 60%

Schéma 56

Le carbonyldiimidazole permet d'activer la fonction acide et facilite de ce fait la thioestérification. Le mécanisme réactionnel (schéma 57) est détaillé ci-dessous :

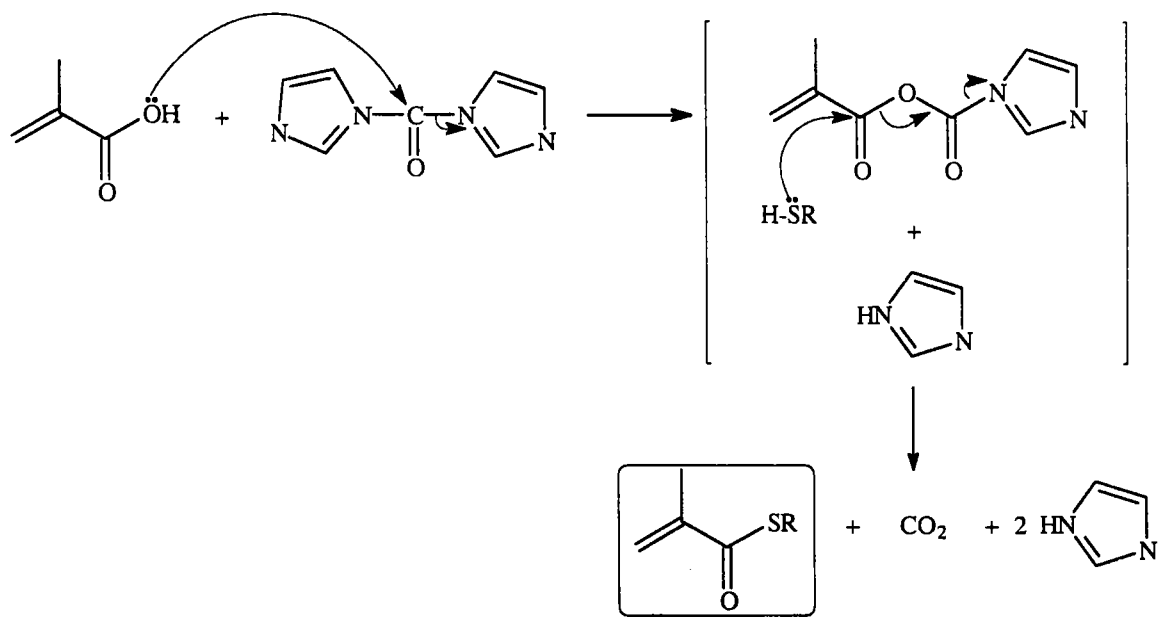


Schéma 57

IV-2.2.3. Utilisation du diéthylchlorophosphate

Comme précédemment, la thioestérification s'effectue par activation préalable de la fonction acide par le diéthylchlorophosphate [166], [172]. Dans cette réaction, nous utilisons le mercaptan sous la forme de son sel de thallium. En effet, ce dernier possède des orbitales 6p qui lui confèrent un caractère polarisable important.

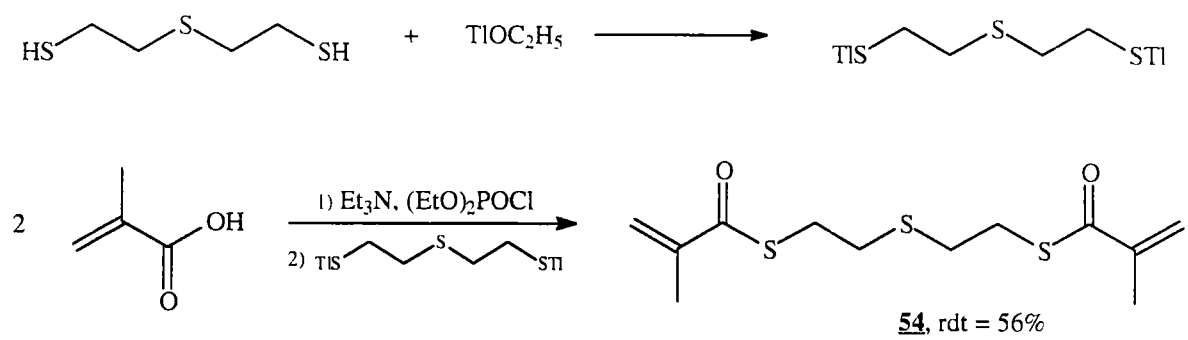


Schéma 58

Dans ces conditions, le SMEMA **54** a pu être obtenu avec un rendement de 56%. Le mécanisme d'activation de la fonction acide méthacrylique est détaillé ci-dessous :

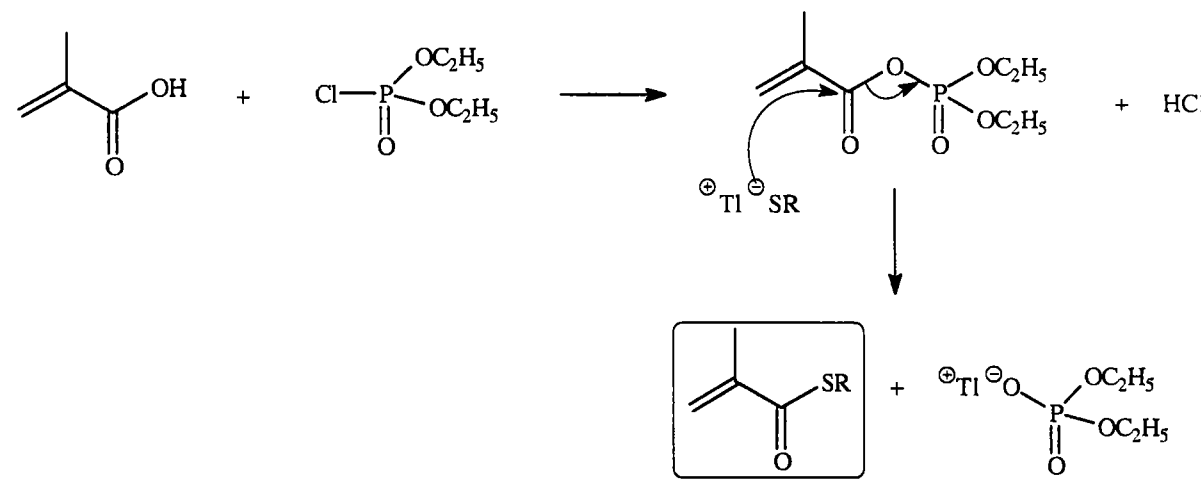


Schéma 59

IV-2.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons utilisé différentes réactions pour synthétiser le SMEMA. Celles-ci nous ont montré qu'il est indispensable d'activer la fonction acide. Parmi les différents catalyseurs utilisés, il s'avère que le dicyclohéxylcarbodiimide en présence de diméthylaminopyridine est celui qui donne les meilleurs résultats. Les résultats obtenus sont relativement corrects mais présentent peu d'intérêt au niveau industriel.

IV-2.4. Procédé utilisant l'anhydride méthacrylique

IV-2.4.1. Utilisation de bromure de cobalt

L'addition du sulfure de mercaptoéthyle sur l'anhydride méthacrylique en présence de bromure de cobalt en quantité catalytique [173] a permis l'obtention du SMEMA avec un rendement de 52%. L'un des produits secondaires de cette réaction est le dérivé monoacrylique du sulfure de mercaptoéthyle (schéma 60).

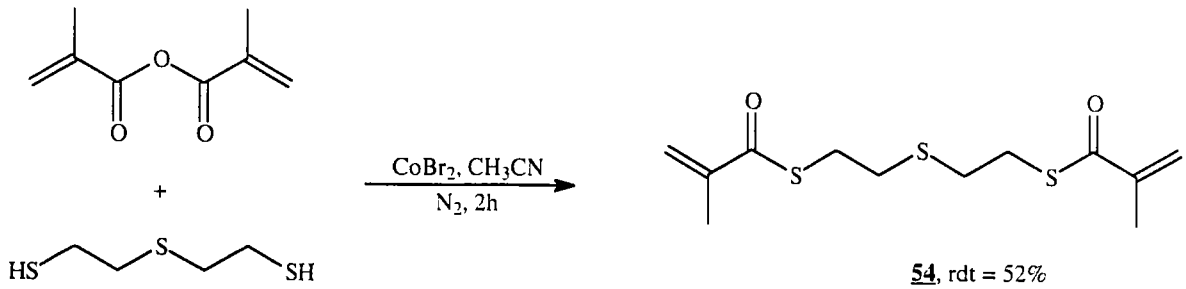


Schéma 60

IV-2.4.2. Réaction entre l'anhydride méthacrylique et un mercaptan dans le MTBE

Un brevet Roehm [174] revendique la préparation de thioesters méthacryliques utilisant l'anhydride méthacrylique comme précurseur. En effet, un mercaptan ou dimercaptan dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou de potassium, réagit avec l'anhydride méthacrylique dans le méthyltertiobutyl éther. Cette réaction est menée à une température de 40°C. Dans ces conditions, le butylmercaptan réagit avec l'anhydride méthacrylique, et donne lieu à la formation du thioester mais aussi à la formation d'un produit secondaire : le produit d'addition de Michaël (schéma 61).

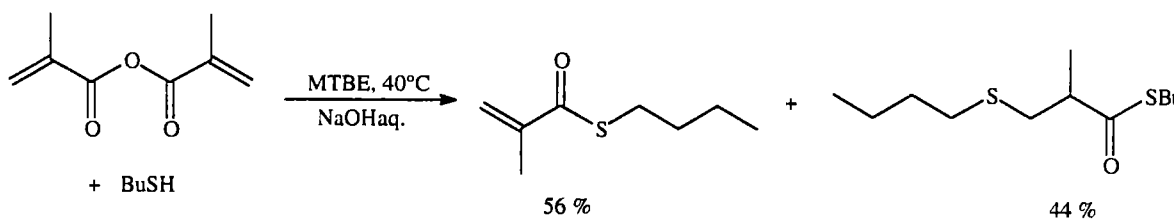


Schéma 61

Les pourcentages indiqués ont été calculés par RMN du proton. Ce premier résultat, nous a conduit à modifier les conditions opératoires de façon à limiter la formation de produits secondaires. Pour cela, nous avons tenté cette même réaction à une température de -5°C. Malgré tout, la proportion de thioester reste faible, elle est de 58% par rapport au produit d'addition de Michaël.

IV-2.5. Conclusion

Les essais de thioestérification, trop peu nombreux, à l'aide d'anhydride méthacrylique n'ont pas abouti à des résultats probants. En effet, l'utilisation de bromure de cobalt en quantité catalytique conduit à un rendement très moyen, ainsi qu'à la formation de produits secondaires. De plus, le traitement de la réaction est fastidieux, car il faut éliminer les dérivés du cobalt formés.

Par ailleurs, l'utilisation de conditions basiques pour catalyser la réaction entre un thiol et l'anhydride méthacrylique donne lieu à la formation de produits d'addition de Michaël en quantité très importante.

La voie anhydride telle qu'elle a été exploitée, n'a pas donné les résultats escomptés, cependant il s'agit d'une voie à développer, car un anhydride peut également réagir dans des conditions de catalyse acide.

IV-3. Thioestérification des mercaptans 49, 51, et 53a-e

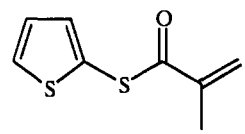
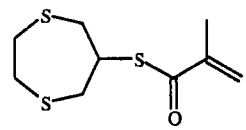
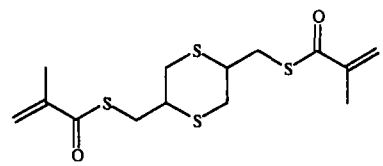
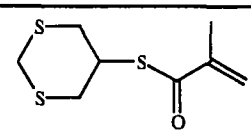
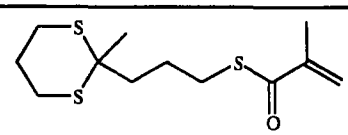
Dans le cadre de nos travaux au laboratoire, nous retiendrons comme principale méthode de thioestérification :

- l'utilisation du chlorure de méthacryloyle en présence de triéthylamine dans le toluène à basse température et sous atmosphère inerte,
- et l'emploi de l'acide méthacrylique en présence de dicyclohéxylcarbodiimide [169] et de diméthylaminopyridine.

La première méthode est très pratique et peu coûteuse à mettre en oeuvre à l'échelle du laboratoire. Le chlorure de méthacryloyle est utilisé sans être distillé ce qui explique entre autre les faibles rendements. Cependant cette réaction est très peu sélective et pose des problèmes de purification. C'est pourquoi, nous avons eu recours pour la majorité des substrats à l'utilisation de la deuxième méthode, plus sélective.

Quelque soit la méthode utilisée, les thioesters devront être purifiés par chromatographie sur gel de silice. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 26.

Tableau 26 : Thioestérification : obtention des thioesters **55** rappel de conditions opératoires

n°	Produits	Conditions opératoires	Rdt %
55a		CMAO, Et_3N	25
55b		CMAO, Et_3N	30
55c		AM, DCC, DMAP	61
55d		AM, DCC, DMAP	33
55e		AM, DCC, DMAP	48

Les thioesters obtenus à partir des mercaptans **53a** et **53c** n'ont pas pu être isolé par chromatographie sur gel de silice et ce quelque soit la méthode utilisée.

F- SYNTHESE DE BICYCLES SOUFRES

La synthèse au laboratoire [1] de monomères méthacryliques dont la chaîne estérifiante est un système polycyclique, succite un intérêt certain. En effet, ceux-ci possèdent de bonnes propriétés de dispersion ; de plus, leur volume plus important que celui de leur analogues linéaires confère aux molécules une faible densité. Les différents résultats obtenus en série carbonée [1], nous ont incité à aborder la préparation de système polycyclique comportant un ou plusieurs atomes de soufre.

I- Bibliographie

Notre recherche bibliographique s'est orientée vers la préparation de polycycles soufrés comportant un groupement fonctionnel de type alcool ou halogénure par exemple ceci afin d'y condenser ultérieurement une fonction méthacrylate.

De la littérature, il se dégage essentiellement deux types de voies d'accès aux polycycles soufrés fonctionnels.

Synthèses multi-étapes

La première voie d'accès aux polycycles soufrés, fait appel à une chimie fastidieuse qui présente l'inconvénient de mettre en oeuvre un grand nombre d'étapes qui conduisent à des rendements très faibles. Nous citons ci-dessous deux exemples.

Le premier décrit la synthèse (schéma 62) de l'exo-hydroxy-2-thiabicyclo [2.2.1] heptane [175] sachant que ce type de composé est préparé pour diverses raisons et notamment pour en étudier la stéréochimie et les interactions intramoléculaires.

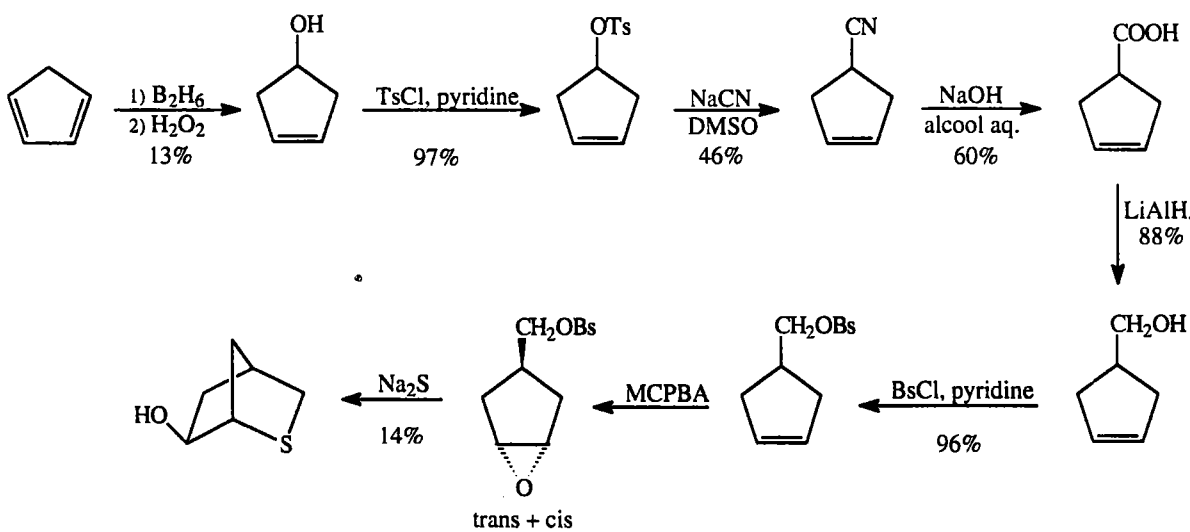


Schéma 62

Le deuxième exemple décrit la synthèse (schéma 63) du 4-méthyl-2,6,7-trithiabicyclo [2.2.2] octane [176],[177] ; ce produit a été beaucoup étudié, en particulier l'acidité du proton.

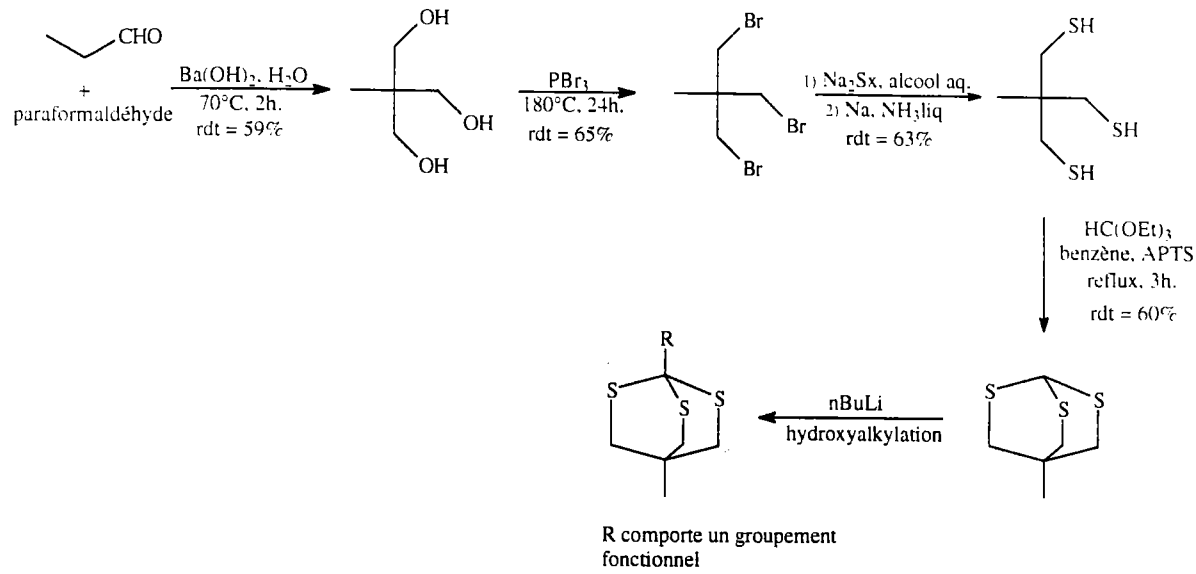
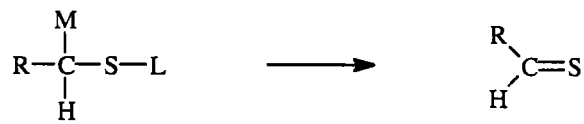


Schéma 63

Synthèses basées sur la chimie des dérivés thioaldéhydes

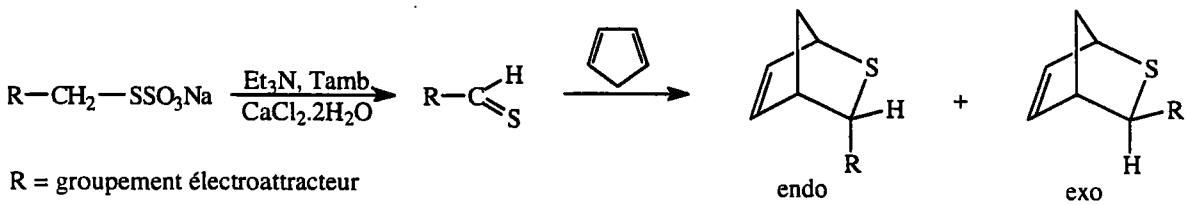
Cette seconde voie d'accès aux polycycles soufrés, a été très étudiée, elle est basée sur la chimie des thioaldéhydes [106]. Il s'agit de composés très instables, très réactifs et qui nécessitent d'être générés *in situ* en présence de réactifs capables de les « piéger ». La plupart des réactions dans lesquelles ils sont impliqués, sont des réactions de Diels-Alder où ils servent de diénophiles. Un thioaldéhyde peut être généré de différentes façons dont la plus utilisée est une réaction d'élimination « 1,2 » (schéma 64).



M = H, SiR_3 ; L = Cl, NR_2, S(O)nR

Schéma 64

Nous présentons ci-dessous la préparation d'un thioaldéhyde généré par élimination « 1,2 » d'un sel de « Bunte » [178]-[180] ; le composé de type thioaldéhyde ainsi synthétisé est immédiatement impliqué dans une réaction de Diels-Alder avec le cyclopentadiène pour permettre la formation d'un bicycle soufré sous la forme de ses deux isomères endo et exo.

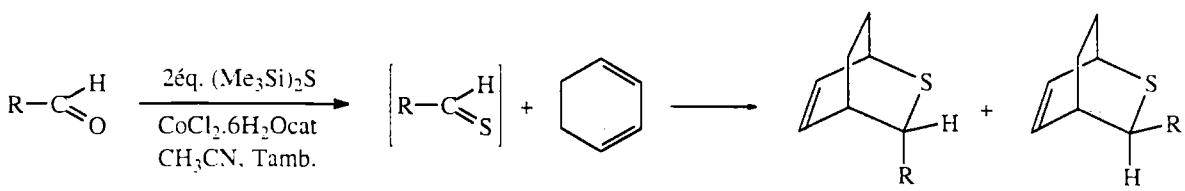


R = groupement électroattracteur

R = COOEt, rdt = 67%

Schéma 65

Le cyclopentadiène peut également être remplacé par un autre diène ; dans l'exemple qui suit, il s'agit du 1,3-cyclohéxadiène. Dans ce cas, le composé de type thioaldéhyde [183] est préparé par conversion directe d'un aldéhyde en son analogue soufré.



R = $COCH_3$, rdt = 85%

Schéma 66

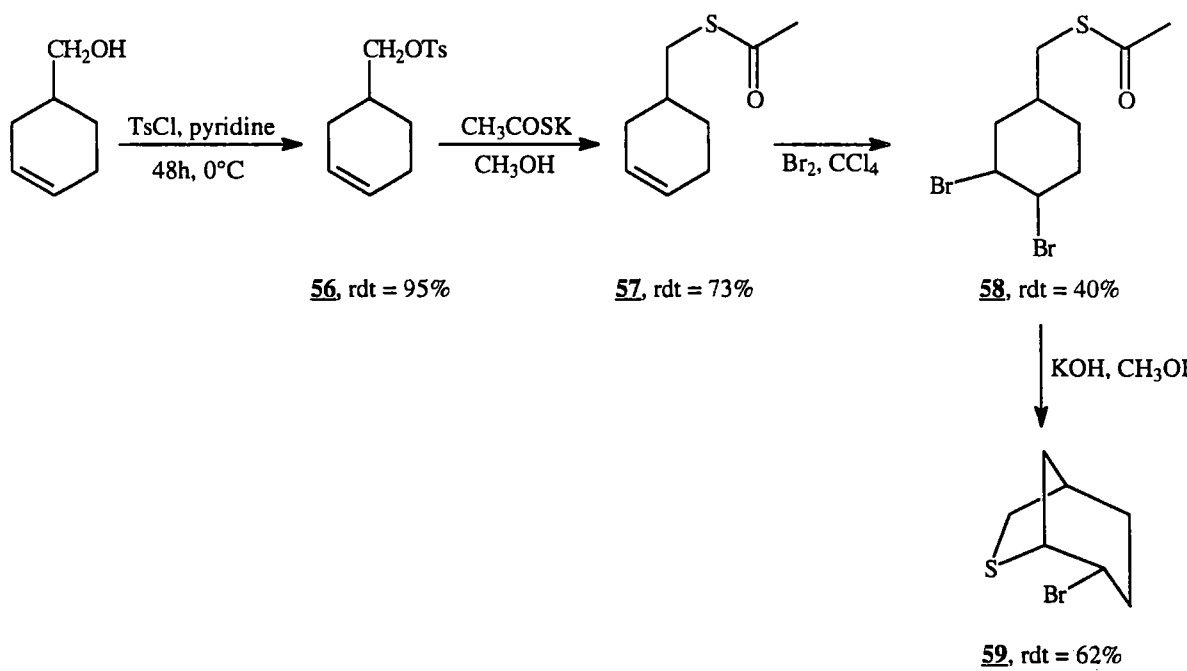
L'inconvénient majeur de ces méthodes basées sur la chimie des thioaldéhydes, est la difficulté d'introduire un groupement fonctionnel intéressant dans le cadre de notre étude.

II- Synthèse de l'endo-4-bromo-6-thiabicyclo [3.2.1] octane

Nous avons choisi dans un premier temps de préparer l'endo-4-bromo-6-thiabicyclo [3.2.1] octane qui implique la mise en oeuvre de 4 étapes successives [182] ; celles-ci étant décrites avec de bons rendements.

Les différentes étapes de cette synthèse sont représentées sur le schéma 67 et sont :

- une réaction de tosylation [183a] d'un alcool qui s'effectue avec un rendement de 95%,
- une réaction de substitution nucléophile du tosylate par l'acide thioacétique sous sa forme de sel de potassium dans le chloroforme,
- une réaction de bromation de la double liaison dans des conditions radicalaires,
- une réaction de cyclisation intramoléculaire.



56, rdt = 95%

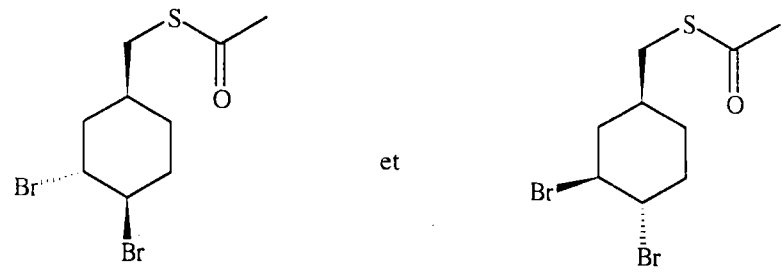
57, rdt = 73%

58, rdt = 40%

59, rdt = 62%

Schéma 67

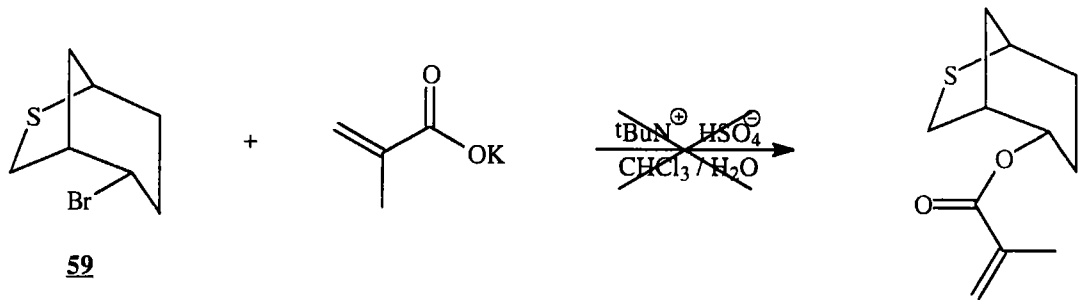
La réaction de bromation « trans » [183b] de la double liaison carbone carbone peut conduire à deux isomères qui sont représentés ci-dessous (schéma 68) et qui sont distincts en GC/MS et en RMN.



58a **58b**

Schéma 68

Cette synthèse a pu être réalisée avec un rendement global de 18%. Dans une dernière étape, nous avons tenté d'obtenir le dérivé méthacrylique à partir du dérivé bromé bicyclique par réaction du sel de potassium de l'acide méthacrylique [184] en catalyse par transfert de phase (schéma 69), cependant il n'a pas été possible d'obtenir ce monomère.



59 **60**

Schéma 69

La littérature rapporte de nombreux essais de réaction sur l'endo-4-bromo-6-thiabicyclo [3.2.1] octane.

Les méthodes classiques pour réaliser une élimination, ou une substitution nucléophile sur l'atome de brome secondaire ont toutes échoué. Le test utilisant de l'iodure de sodium dans l'acétone à reflux pendant 23 heures a été négatif. Le dérivé bromé est intact après deux jours à reflux dans l'acide acétique, après quatre jours à reflux dans le tertiobutanol contenant 10 équivalents de tertiobutylate de potassium. Il s'avère non réactif en présence de réactif de Grignard et de lithium.

Seules deux réactions, rapportées dans la littérature, ont pu être réalisées, à partir du dérivé bromé :

- une réduction en présence d'hydrure de triphénylétain en présence d'azobisisobutyronitrile qui permet la formation du dérivé aliphatique correspondant,
- une élimination d'acide bromhydrique avec un rendement de 40% utilisant de l'hydroxyde de potassium dans l'éthylène glycol à 180°C pendant 18 heures.

En fait, on a un dérivé bromé secondaire très peu réactif.

III- Synthèse de l'(endo, endo)-9-thiabicyclo [3.3.1] nonane-2,6-diol

Le premier résultat que nous avons obtenu en série bicyclique qui montre que la réactivité du brome est diminuée par l'existence d'une stabilisation intramoléculaire entre l'atome de soufre et de brome, nous a conduit à envisager la synthèse d'un bicycle possèdant une fonction alcool.

La synthèse de l'(endo, endo)-9-thiabicyclo [3.3.1] nonane-2,6-diol [185], [186] s'effectue en deux étapes selon le schéma suivant :
- une réaction d'addition transannulaire du dichlorure de soufre sur le 1,5-cyclooctadiène, qui permet la formation du dérivé dichloré, avec un rendement de 97%,
- une réaction d'hydrolyse du dérivé dichloré qui permet l'obtention du diol avec un rendement de 44% (schéma 70).

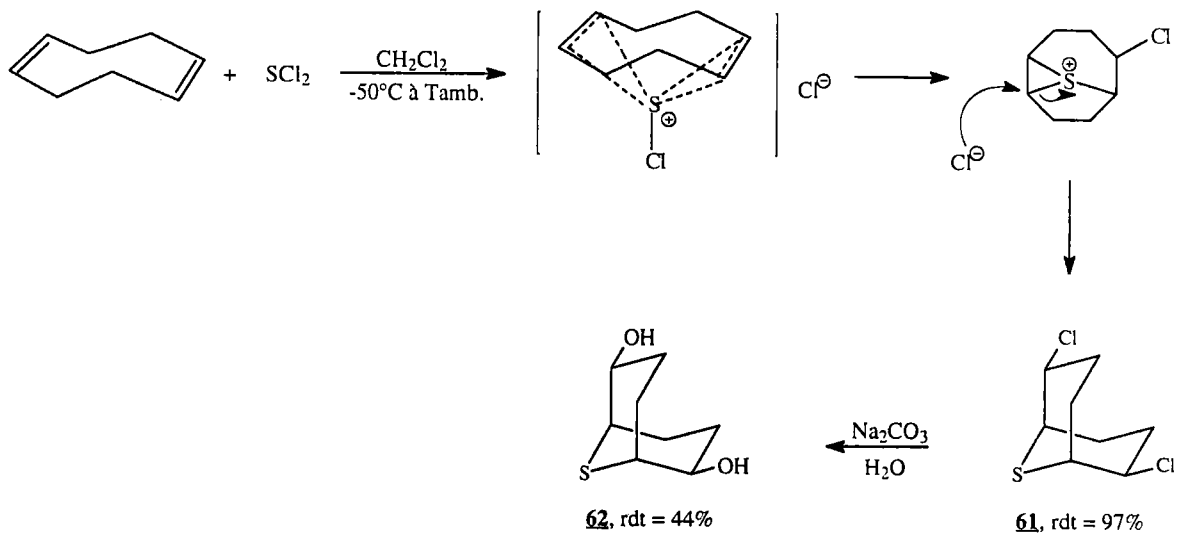


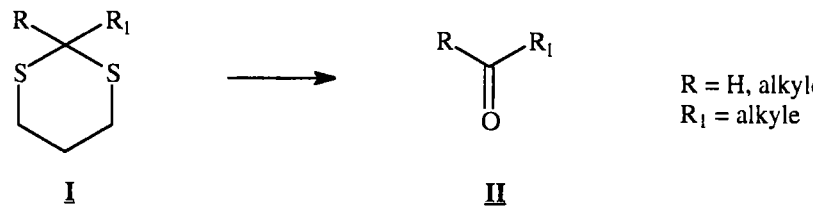
Schéma 70

Cependant, la condensation du chlorure de méthacryloyle sur le diol n'a pas conduit au produit désiré ; le diol étant insoluble dans les différents solvants envisageables pour réaliser cette réaction.

I- Présentation

Depuis longtemps, il est connu que la chimie des dérivés sulfurés est très riche [86]. Nous avons voulu mettre à profit cette chimie à partir des dérivés sulfurés méthacryliques que nous avons présentés dans la première partie de ce mémoire. De nombreuses réactions peuvent être envisagées. Nous en avons sélectionné quelques unes. A partir des dérivés de 1,3-dithioacétals, nous pouvons envisager des réactions de déthioacétalisation et désulfurisation.

La ***déthioacétalisation***, très utilisée en synthèse organique, permet le passage de la forme 1,3-dithioacétal à une fonction carbonyle (schéma 71).



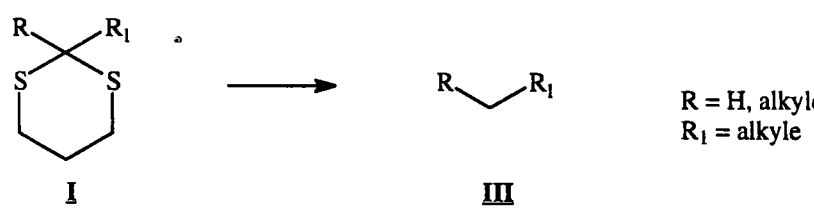
I II

Schéma 71

Dans le cas de nos substrats, elle permet l'accès à une très large gamme de dérivés méthacryliques possédant dans leur chaîne estérifiante une fonction cétone ou aldéhyde. Ces dérivés méthacryliques sont des produits nouveaux qui pourraient trouver une application comme réticulants (annexe II).

Pour certains d'entre eux, nous avons envisagé leur préparation à partir d'hydroxycétones disponibles commercialement ; cependant la réaction de condensation du chlorure de méthacryloyle sur l'alcool est incomplète et la purification a conduit à un échec ; en effet les dérivés méthacryliques sont très instables au moment de la purification par chromatographie sur gel de silice.

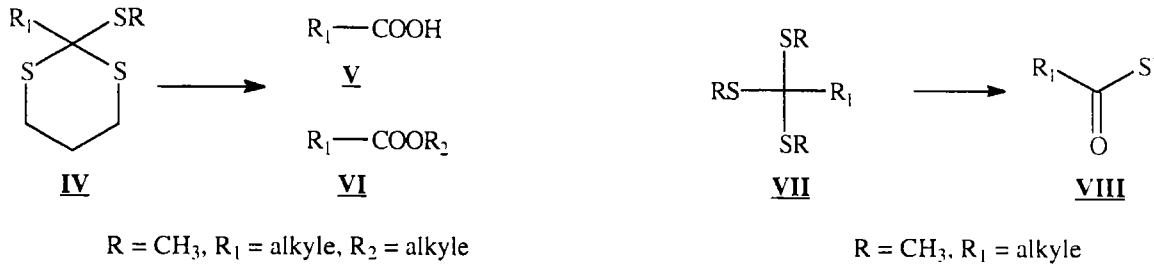
La ***désulfurisation*** est une réaction de réduction de la fonction 1,3-dithiane en groupement méthylène. Elle s'effectue le plus souvent en présence d'un agent d'hydrogénation : le nickel de Raney (schéma 72).



I III

Schéma 72

Par ailleurs, nous avons envisagé l'hydrolyse d'alkylthio-1,3-dithiane et de tris(alkylthio)méthane ; ceci permet l'accès à d'autres fonctions : acide, ester et thioester (schéma 73).



R = CH_3, R_1 = alkyle, R_2 = alkyle

R = CH_3, R_1 = alkyle

Schéma 73

A partir des différents cycles soufrés précédemment synthétisés, nous avons étudié différentes réactions d'oxydation de l'atome de soufre pour accéder à des sulfoxydes et sulfones. Enfin, nous avons étudié la réaction de Pummerer sur plusieurs de nos substrats. La réaction de Pummerer permet une α-fonctionnalisation de dérivés soufrés à partir de sulfoxydes (schéma 74).

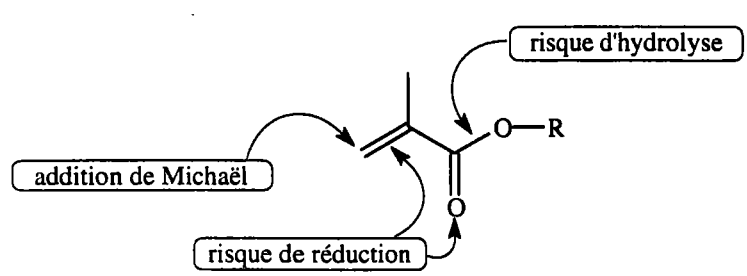
R, R_1, R_2 = alkyle
Y = $OCOCH_3$, $OCOCF_3$ ...

Schéma 74

Les différentes réactions, qui ont été évoquées ci-dessus, ont été réalisées en présence d'une fonction méthacrylique : dans ce contexte, il faudra garder à l'esprit les réactions secondaires possibles sur un tel groupement. En effet, on peut distinguer deux pôles principaux dans ces molécules :

- la double liaison, partie responsable de la polymérisation, mais aussi très réactive en présence de nombreux nucléophiles dans des réactions de type Michaël, ainsi que vis à vis de certains hydrures et agent d'hydrogénation,

- la fonction ester, qui peut subir dans certaines conditions opératoires une saponification. De même, la fonction carbonyle réagit avec certains réducteurs.



II- Déthioacétalisation de dérivés 1,3-dithioacétals méthacryliques

Nous étudions dans ce paragraphe, les propriétés de déthioacétalisation des dérivés méthacryliques de 1,3-dithioacétals méthacryliques qui ont été synthétisés dans la première partie de ce mémoire. Cette réaction va permettre l'accès à de nouveaux monomères méthacryliques fonctionnels.

II-1. Introduction-généralités

Le rôle des 1,3-dithioacétals comme groupement protecteur a inévitablement incité les chimistes organiciens à développer de nombreuses méthodes [187] permettant l'obtention du dérivé carbonylé dans des conditions douces et avec de bons rendements.

Sauf rares exceptions, l'hydrolyse de 1,3-dithioacétals suit toujours le même mécanisme général (schéma 75). Lors de ce processus, le carbone central en position 2 est susceptible d'être attaqué par l'eau après formation d'une charge positive, quelquefois partielle, sur l'atome de soufre en α.

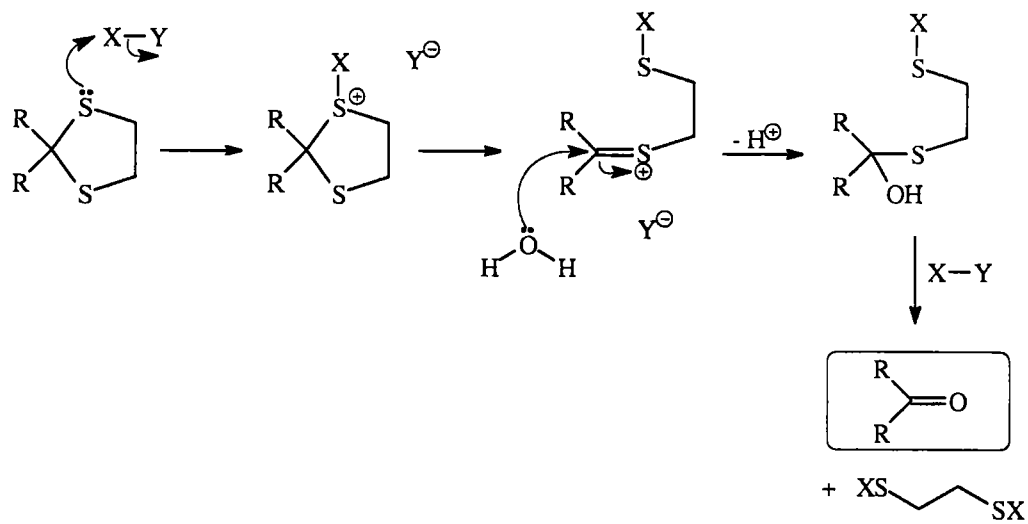


Schéma 75

Pour cela, de nombreuses méthodes ont été rapportées dans la littérature ces dernières années. Parmi celles-ci on trouve notamment l'utilisation :

- de sels de métaux lourds et en particulier ceux du mercure II [188], [189], d'argent [190], de cuivre [181], [192] et de thallium [193]-[195],
- d'agents oxydants comme les halogénures [196], [197], le N-bromo et N-chlorosuccinimide [198]...,
- d'agents alkylants, les plus utilisés étant l'iodure de méthyle [199], [200], et le triéthyloxonium tétrafluoroborate [201].

Nous développons ci-dessous ces différentes méthodes.

II-1.1. Hydrolyse utilisant les sels de mercure au degré d'oxydation II

Depuis 1969, les différents travaux réalisés ont montré que ce type d'hydrolyse est compatible avec certains groupes fonctionnels et notamment, les aldols, les doubles liaisons éthyléniques, les éthers d'énols.

L'hydrolyse de 1,3-dithioacétals passe par une étape de rupture de la liaison C-S : elle est catalysée par des acides de Lewis et notamment les sels mercuriques qui apportent le bénéfice d'une interaction acide mou-base molle. Nous rappelons ci-dessous, le mécanisme réactionnel (schéma 76). Le mercure possède une forte affinité pour le soufre, la première étape consiste donc en une complexation du soufre par le mercure ; suivie d'une rupture de la liaison C-S. Le premier intermédiaire quoique très instable est un carbocation ou pseudo-carbocation qui pourra être attaqué par une molécule d'eau.

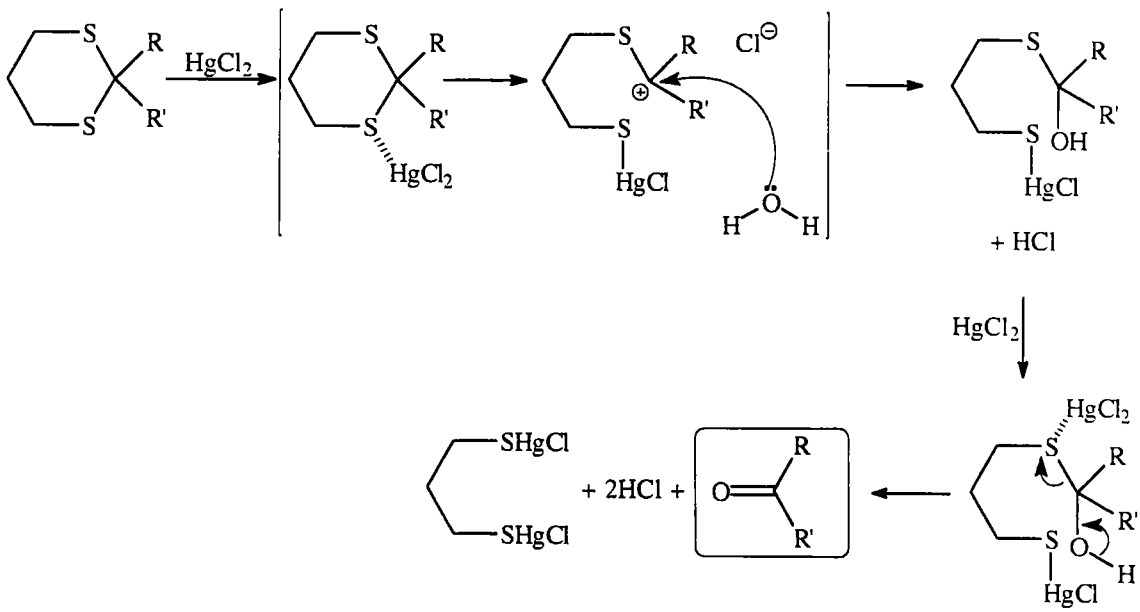


Schéma 76

D'une façon générale, l'hydrolyse menée en présence de chlorure de mercure est réalisée à haute température comprise entre 60 et 90°C sur une période variant de 1 à 8 heures dans un solvant polaire aqueux comme le méthanol, l'éthanol, le tétrahydrofurane ou encore l'acétonitrile. Au cours de cette hydrolyse, il y a un dégagement d'acide chlorhydrique, c'est pourquoi cette réaction nécessite l'addition d'une base insoluble comme l'oxyde de mercure ou le carbonate de calcium afin de neutraliser l'acide formé. Le milieu réactionnel aura donc un pH proche de la neutralité.

Des travaux plus récents menés par Vedejs et ses collaborateurs [202], [203] ont montré que l'emploi d'oxyde de mercure en présence d'un acide de Lewis, le trifluorure de bore ethérate, est préconisé dans le cas de substrats très fragiles ; il s'agit d'une méthode de déthioacétalisation très douce qui s'effectue à température ambiante.

II-1.2. L'hydrolyse oxydante

Nous avons eu recours à ce type d'hydrolyse lorsque les méthodes utilisant les sels de mercure sont inefficaces. C'est souvent le cas pour des 2-monoalkyl-1,3-dithiane et les 2-acyl-1,3-dithiane pour lesquels l'hydrolyse est très lente et incomplète [188].

Les halogénures utilisés comme agent de déthioacétalisation ont été cités pour la première fois par Chivers et Smiles en 1928 [196]. Plus tard, Corey et Erickson [188], [198] ont développé les méthodes d'hydrolyse oxydantes utilisant le N-bromosuccinimide ou le N-chlorosuccinimide, qui constituent une hydrolyse dans des conditions douces. Nous présentons ci-dessous le mécanisme réactionnel (schéma 77) :

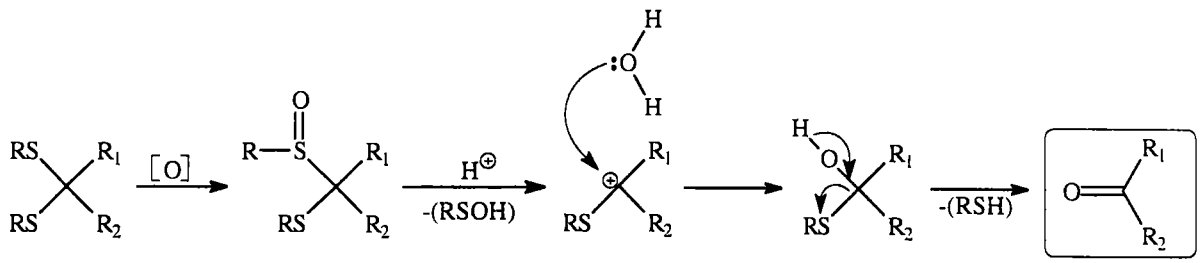


Schéma 77

L'affaiblissement de la liaison C-S est le résultat d'une oxydation de l'atome de soufre. De plus la libération du thiol est irréversible, car celui-ci subit une réaction d'oxydation. Les oxydants utilisés sont des réactifs à halogénure positif tel que le N-bromosuccinimide, le N-chlorosuccinimide ou le chlorure de sulfuryle [204]. Nous rappelons, à titre d'exemple, le mécanisme réactionnel d'oxydation dans le cas du N-bromosuccinimide [205] (schéma 78) :

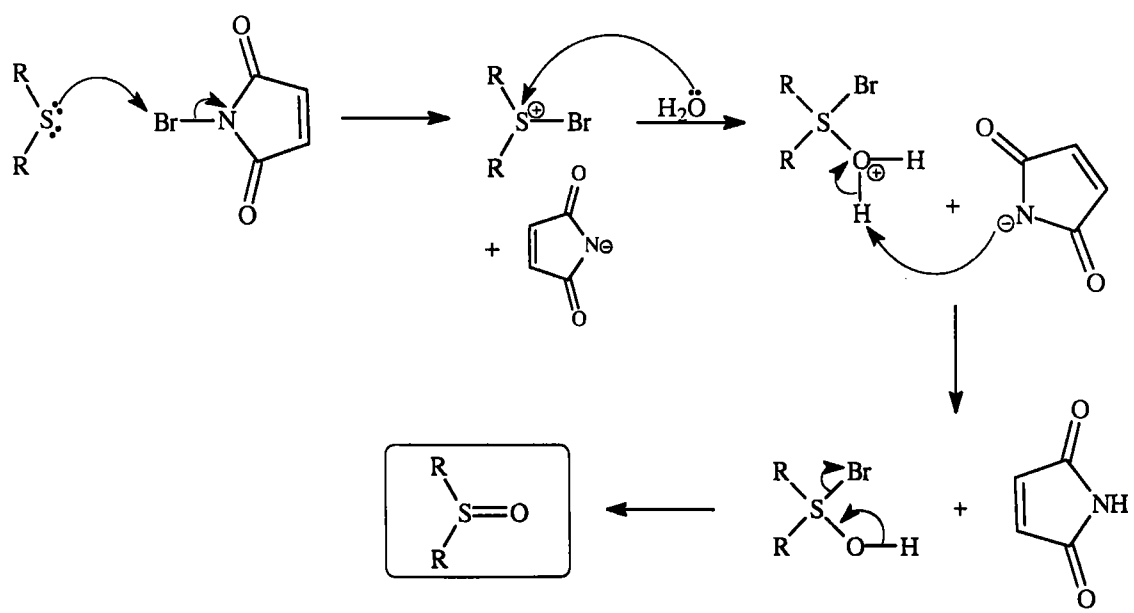


Schéma 78

II-1.3. Hydrolyse alkylante

L'emploi d'un agent alkylant entraîne la formation d'un sel de sulfonium qui active la fonction dithioacétal avant hydrolyse (schéma 79). Dans sa forme la plus simple, cette réaction utilise l'iodure de méthyle [199], [200] comme agent alkylant quelquefois en présence d'une base. Mais on peut également avoir recours à un agent alkylant plus complexe comme le trialkyloxonium tétrafluoroborate [201].

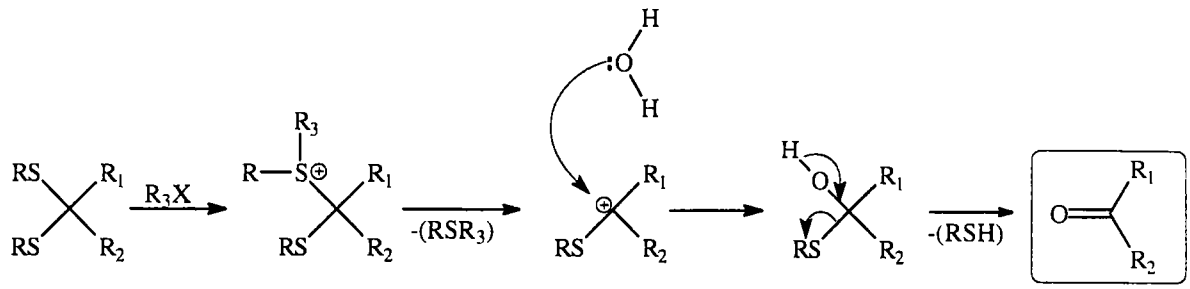


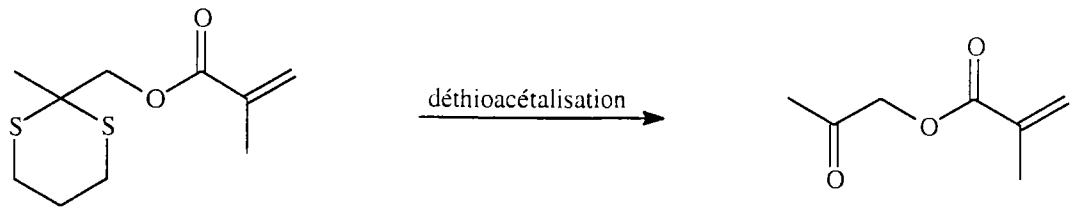
Schéma 79

II-2. Essais de déthioacétalisation

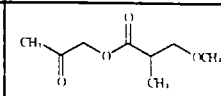
Parmi les nombreuses méthodes que nous avons décrites, nous avons choisi d'en tester plusieurs sur l'un de nos substrats facilement accessible.

Ces différents essais étaient nécessaires pour trouver une méthode conduisant au produit désiré avec de bons rendements et surtout de façon très sélective pour éviter l'étape de purification ; cette méthode sera appliquée ultérieurement à d'autres produits acryliques. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 27.

Tableau 27 : Essais de déthioacétalisation du dérivé méthacrylique du 1,3-dithiane **45f**



45f **63f**

Essais n°	Conditions opératoires	Temps de réaction	Température	Rdt %	Produit secondaire
1	2.2éq.$HgCl_2$ / 1.1éq.HgO / MeOHaq.	5h.	reflux	66[b]	
2	2.2éq.$HgCl_2$ / 1.1éq.HgO / CH_3CNaq.	5h.	reflux	61[a]	aucun
3	2éq.HgO / 2éq.BF_3Et_2O / THFaq.	30min.	reflux	75[a]	aucun
4	SO_2Cl_2 / SiO_2aq.	3h.	0°C	70[b]	produit initial +
5	NBS / THFaq.	30min.	T ambiante	64[b]	
6	MeI / MeOHaq.	24h.	reflux	-	produit initial + sel de sulfonium

(a) rendement brut de la réaction
(b) rendement estimé par RMN du proton

Dans un premier temps, nous avons testé les méthodes d'hydrolyse utilisant le chlorure de mercure ; l'emploi de ce dernier en très léger excès (la proportion idéale étant : 1:1 $HgCl_2$:SR) dans le méthanol a conduit au produit désiré, mais également au produit d'addition de Michaël du méthanol sur la double liaison du système acrylique (essai 1). Il faut noter qu'au delà d'une certaine quantité de chlorure de mercure, la double liaison éthylénique risque de réagir avec le mercure.

L'acétonitrile s'est avéré mieux adapté à notre substrat, la réaction est totale et est attribuée à une plus grande solubilité du chlorure de mercure et du 1,3-dithiane dans ce milieu meilleur que dans les alcools aqueux.

Par ailleurs, le système oxyde de mercure-trifluorure de bore etherate a permis l'obtention du produit désiré dans des conditions encore plus douces car le mélange réactionnel est porté à reflux moins longtemps. Notons cependant que dans les conditions décrites par Vedejs et *al* [202] qui préconisent 30 minutes à température ambiante, la transformation n'est pas totale avec nos substrats. C'est pourquoi nous avons porté la réaction à reflux.

Dans un deuxième temps, nous avons testé deux méthodes d'hydrolyse oxydante. La première utilisant le chlorure de sulfuryle sur support de silice n'a pas permis une transformation totale. La seconde méthode utilise le N-bromosuccinimide. Dans les deux cas, même si le N-bromosuccinimide permet une transformation totale, on observe la formation de 1,2-dithiacyclopentane suite à la libération du thiol.

Enfin, l'emploi d'iodure de méthyle dans le méthanol aqueux n'a pas permis l'obtention du produit désiré. Il semblerait que le sel de sulfonium se soit formé sans laisser place au produit d'hydrolyse.

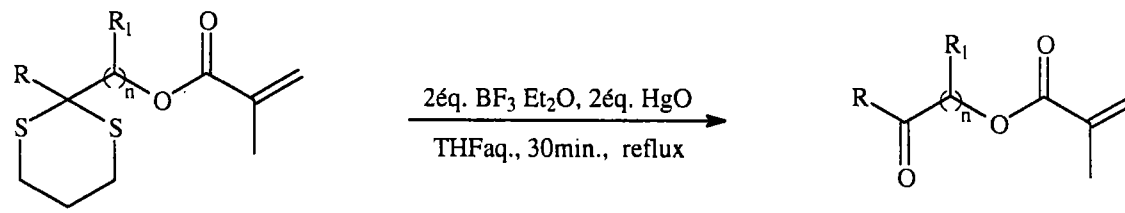
Conclusion

La méthode la plus adaptée à l'hydrolyse de nos substrats ayant la particularité de posséder une fonction méthacrylique est l'utilisation d'oxyde de mercure en présence de trifluorure de bore ethérate. Cette déthioacétalisation est très sélective, réalisée dans des conditions douces et surtout s'effectue avec de bons rendements.

II-2. Utilisation d'oxyde de mercure comme agent de déthioacétalisation

Nous avons hydrolysé les différents 1,3-dithioacétals que nous avons synthétisés précédemment dans les conditions opératoires décrites ultérieurement utilisant HgO / BF_3 ethérate. Les différents résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Tableau 28 : Obtention d'aldéhydes et de cétones **63** à partir de dérivés méthacryliques du 1,3-dithiane α-hydroxyalkylé **45**



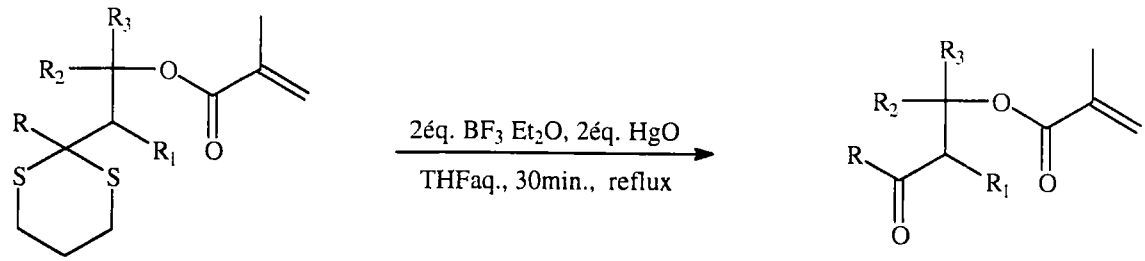
45 **63**

Substrats	Produits	R	R_1	n	Rdt %[a]	Produit secondaire
45a	**63a**	H	CH_3	1	78	produit initial 55%
45b	**63b**	H	CH_3-CH_2	1	76	aucun
45c	**63c**	H	Ph	1	81	produit initial 24%
45d	**63d**	CH_3	CH_3	1	75	aucun
45e	**63e**	CH_3-CH_2	CH_3	1	86	aucun
45f	**63f**	CH_3	H	1	63	aucun
45g	**63g**	CH_3	H	3	75	aucun

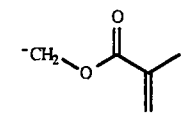
(a) rendements bruts après traitement

Pour les composés **45a** et **45c**, la déprotection n'est pas totale. Le tableau fait apparaître le rendement brut de la réaction. Dans le cas du composé **45a**, on a formé 45% d'aldéhyde par rapport au produit initial et pour le dérivé **45c**, on a formé 76% d'aldéhyde.

Tableau 29 : Obtention d'aldéhydes et de cétones **63** à partir de dérivés méthacryliques du 1,3-dithiane β-hydroxyalkylé **45**

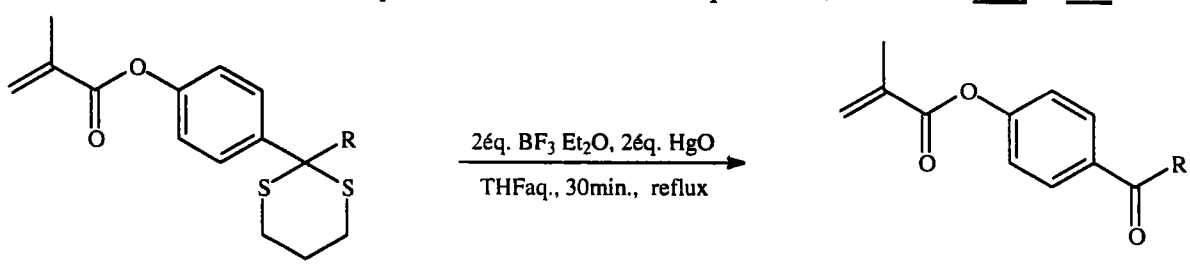


45 **63**

Substrats	Produits	R	R_1	R_2	R_3	Rdt %[(a)]
45h	**63h**	H	H	CH_3	H	89
45i	**63i**	H	-$(CH_2)_4$-		H	96
45j	**63j**	H	H		H	79
45k	**63k**	CH_3	-$(CH_2)_4$-		H	89
45l	**63l**	CH_3	H	CH_3	CH_3	60

(a) rendements bruts après traitement

*Obtention de cétones à partir de dérivés aromatiques du 1,3-dithiane **45m** et **45n***



45m, n

63m, R = CH_3, rdt = quantitatif
63n, R = Ph, rdt = 95%

Schéma 80

Conclusion

Cette méthode d'hydrolyse s'est révélée très sélective pour l'ensemble de nos substrats et les rendements sont très satisfaisants puisqu'ils sont compris entre 63 et 90%.

Seuls deux dérivés du 1,3-dithiane monosubstitués en position 2 ont donné lieu à une hydrolyse non totale, il reste entre 25 et 50% de produit de départ. L'étape de purification est à éviter puisque de nombreux essais par chromatographie sur gel de silice ont été tentés sans succès.

Nous avons donc réalisé sur ces deux substrats de nombreux essais de déthioacétalisation et les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 30 : Essais complémentaires de déthioacétalisation du composé **45a**

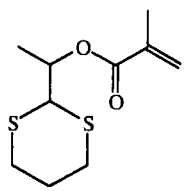
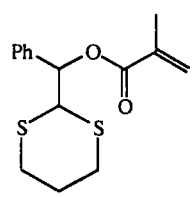
Substrat	Essais n°	Conditions opératoires	% aldéhyde **63a** par rapport au produit de départ **45a**
 **45a**	1	2éq.HgO, 2éq.BF_3Et_2O, THFaq.	46%
	2	3éq.NBS, THFaq.	24%
	3	2.2éq.$HgCl_2$, 1.1éq.HgO, CH_3CN	31%
	4	2éq.HgO, 2éq.BF_3Et_2O, THFaq., on réitère la même opération sur le brut	40%

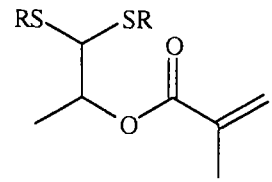
Tableau 31 : Essais complémentaires de déthioacétalisation du composé **45c**

Substrat	Essais n°	Conditions opératoires	% aldéhyde **63c** par rapport au produit de départ **45c**
 **45c**	1	2éq.HgO, 2éq.BF_3Et_2O, THFaq.	78%
	2	3éq.NBS, THFaq.	4%
	3	4éq.HgO, 4éq BF_3Et_2O, THFaq.	mélange non identifiable

Dans tous les cas, l'hydrolyse utilisant l'oxyde de mercure en présence de trifluorure de bore ethérate reste la meilleure. Nous avons donc fait varier les conditions opératoires en travaillant d'une part en excès, d'autre part en portant à reflux plus longtemps mais sans succès. Ces résultats ne sont cependant pas surprenants puisque la littérature mentionne la difficulté d'hydrolyse de monoalkyl-1,3-dithiane [188].

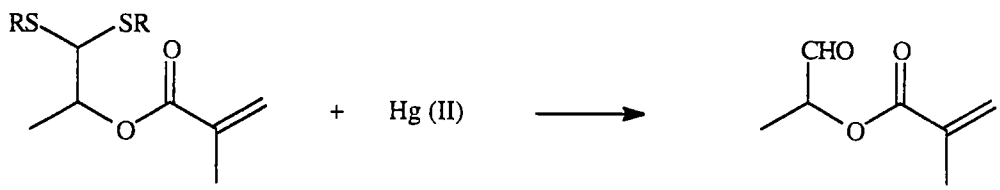
II-3. Déthioacétalisation de di(alkylthio)méthane

La série de 1,3-dithioacétals non cycliques dont nous disposons a été réalisée, afin d'établir des corrélations structure / propriétés ; c'est pourquoi tous ces produits possèdent une même structure de base :

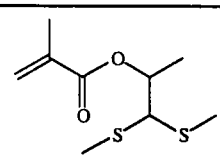
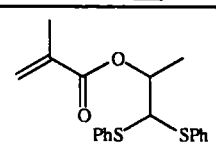
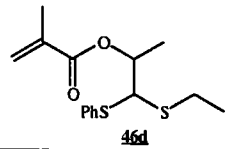


Une réaction de déthioacétalisation à partir de ces composés, nous conduit au 2-méthacrylate de propanal ; en l'occurrence, il s'agit de l'aldéhyde qu'il n'a pas été possible d'obtenir de façon totale à partir du dérivé du 1,3-dithiane. Pour réaliser ces différentes réactions de déthioacétalisation sur les 1,3-dithioacétals, nous avons choisi d'utiliser les sels de mercure au degré d'oxydation II. Le tableau 32 rassemble les différents résultats.

Tableau 32 : Déthioacétalisation de 1,3-dithioacétals non cycliques **46** : obtention de l'aldéhyde **63a**



46a, b, d **63a**

Substrats	**Conditions opératoires**	**% aldéhyde 63a par rapport au produit de départ 46[(a)]**
 46a	2éq.HgO, 2éq.BF_3Et_2O, THFaq., reflux 30 min.	60%
 46b	2éq.HgO, 2éq.BF_3 Et_2O, THFaq., reflux 30 min. 2.2éq.$HgCl_2$, 1,1éq.HgO, CH_3CN, reflux 5h.	64% 100%
 46d	2.2éq.$HgCl_2$, 1.1éq. HgO, CH_3CN, reflux 5h.	82%

(a) pourcentages estimés par RMN du proton

III- Hydrolyse et alcoolyse de dérivés méthacryliques d'alkylthio-1,3-dithiane

L'hydrolyse et l'alcoolyse d'alkylthio-1,3-dithiane ont été étudiées par Robert A. Ellison [206]-[208], elles permettent l'accès à des acides et esters. L'obtention d'acide est possible par réaction d'un excès de chlorure de mercure (il faut au moins un équivalent de chlorure de mercure par atome de soufre) sur le méthylthio-1,3-dithiane dans l'acétone aqueuse et à reflux. Nous détaillons ci-dessous le mécanisme réactionnel (schéma 81) :

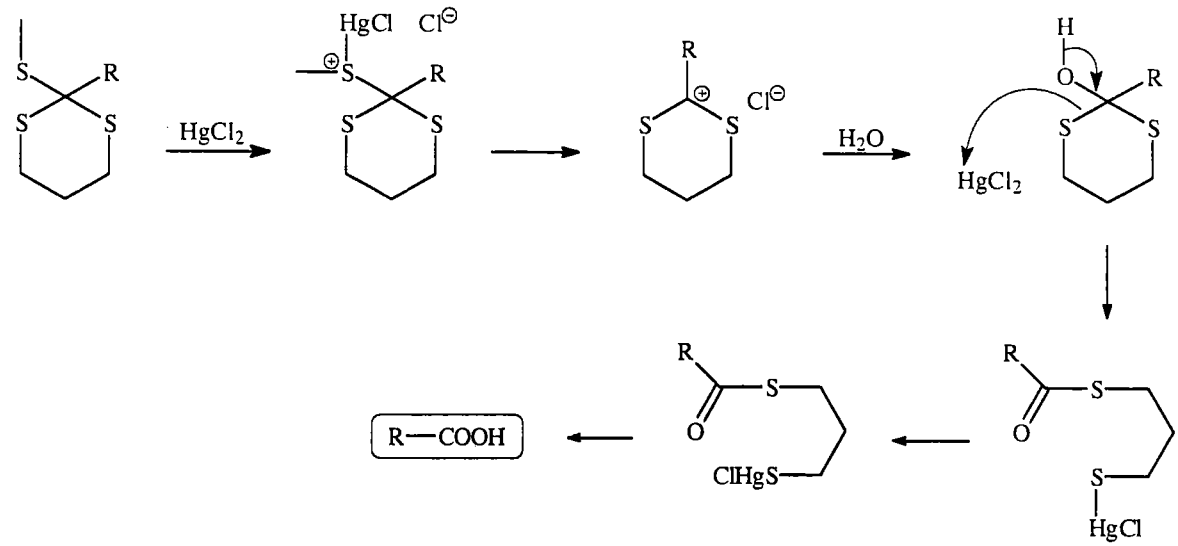
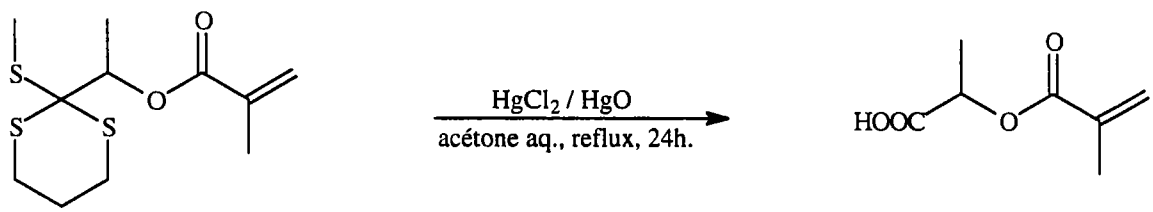


Schéma 81

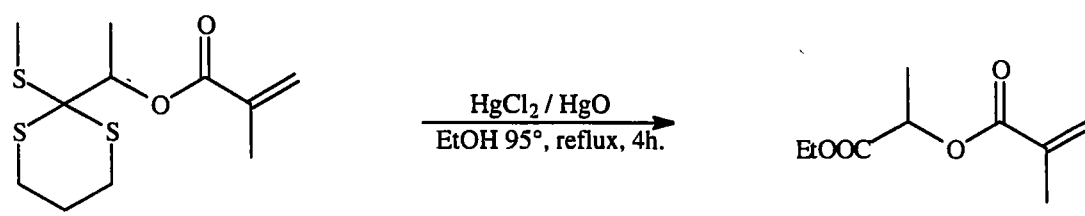
Nous avons étudié cette réaction sur le dérivé méthacrylique du méthylthio-1,3-dithiane avec succès et avec un rendement de 61% selon le schéma réactionnel suivant (schéma 82) :



45p **64**, rdt = 61 %

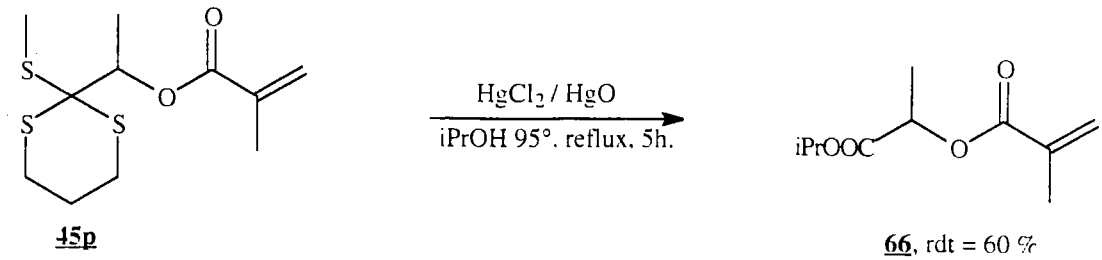
Schéma 82

Par ailleurs, le traitement de ce même substrat avec un excès de chlorure de mercure dans un solvant aqueux de type alcool, permet après 4 ou 5 heures de reflux l'obtention d'un ester (schéma 83 et 84). Dans un premier temps, nous avons travaillé dans l'éthanol, puis avec un solvant plus encombré, l'alcool isopropylique.



45p **65**, rdt = 92 %

Schéma 83



45p

66, rdt = 60 %

Schéma 84

Dans les deux cas, nous avons obtenu les esters correspondants avec des rendements satisfaisants. Il faut noter cependant qu'avec un alcool plus encombré le rendement est plus faible. Pour expliquer la formation de ces esters nous détaillons ci-dessous le mécanisme réactionnel (schéma 85) :

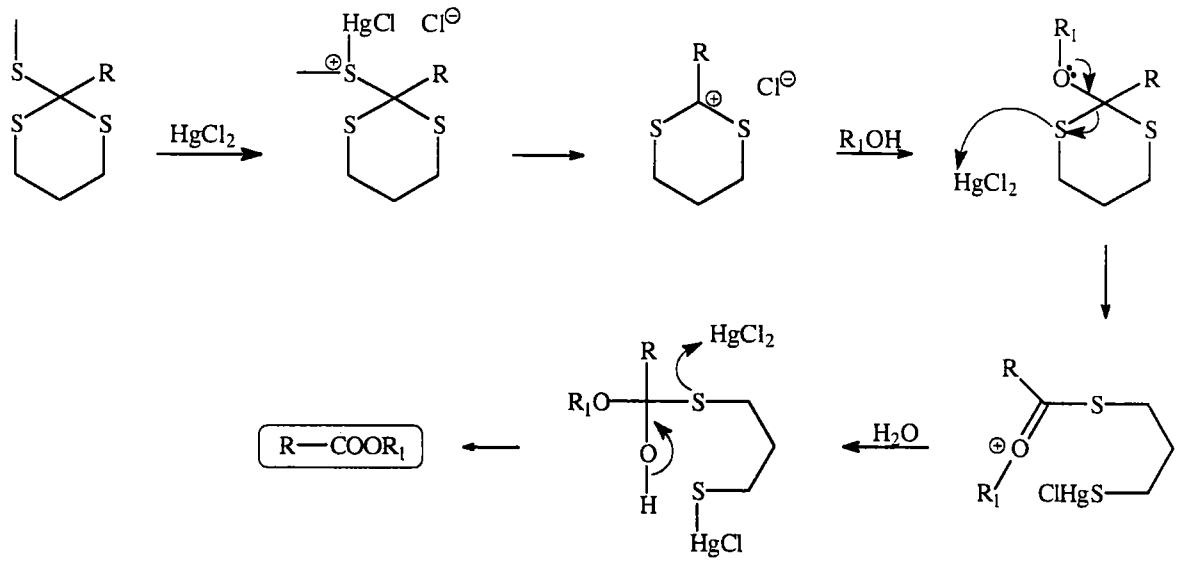
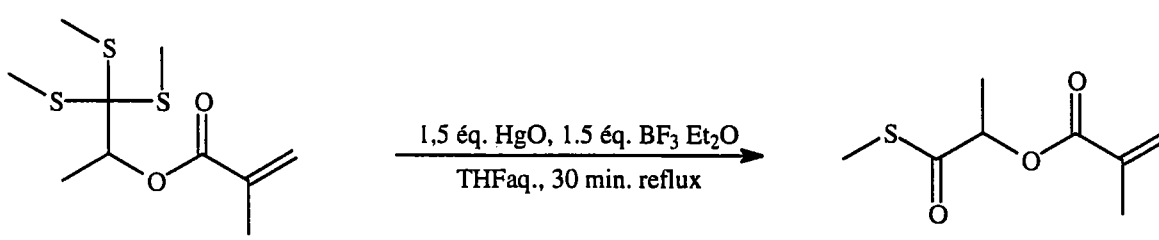


Schéma 85

IV- Hydrolyse de dérivés méthacryliques de triméthyl trithioorthoesters

Une publication récente [209], [210] décrit l'hydrolyse de triméthyl trithioorthoesters en utilisant soit le N-bromosuccinimide dans le tétrahydrofurane, soit l'oxyde de mercure dans le tétrahydrofurane avec des rendements tout à fait satisfaisants.

Nous avons pensé appliquer cette hydrolyse à notre substrat afin d'obtenir un dérivé méthacrylique très original, possédant en bout de chaîne estérifiante une fonction thioester. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser l'oxyde de mercure en présence de trifluorure de bore ethérate, afin d'éviter autant que possible la présence de produits secondaires (schéma 86).



46e

67, rdt = 88%

Schéma 86

Cette réaction est très sélective et s'effectue avec un rendement de 88% après traitement.

La réaction évoquée met en jeu un mécanisme réactionnel de type SN_1 [206]. La première étape est une attaque de l'entité cationique Hg^{2+} sur l'atome de soufre de l'un des trois groupements thiométhyle, ce qui rend ce dernier bon groupe partant et implique la formation d'un carbocation (schéma 87) donc un mécanisme de type SN_1.

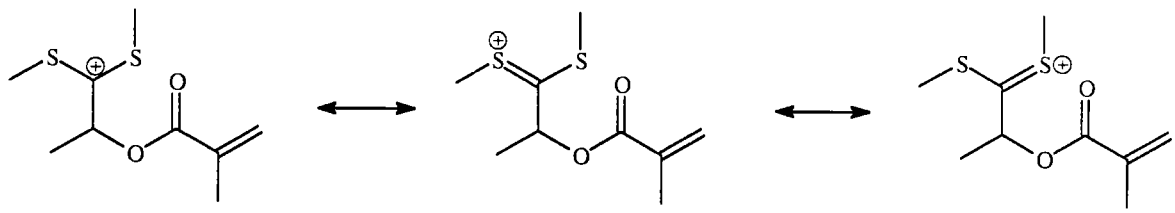


Schéma 87

V- Réaction de désulfurisation

La désulfurisation est une réaction de réduction qui permet le passage d'un dithioacétal au groupement méthylène. Il s'agit d'une réaction classique de transformation de groupe fonctionnel en synthèse organique. De nombreuses méthodes ont été mises au point, cependant il reste un réel besoin en agent de désulfurisation utilisant des conditions douces.

Le nickel de Raney [211], [212] est utilisé depuis longtemps à cet effet, au même titre que le sodium dans l'ammoniac liquide [213] ou le lithium dans l'éthylamine [214].

Il est possible également d'avoir recours à une réduction de Wolff Kichner qui consiste à utiliser de l'hydrazine en présence de potasse [215].

Plus récemment, on constate un réel intérêt pour des complexes à base de nickel et d'agent réducteur qui trouvent une application de désulfurisation en général et de déthioacétalisation en particulier. Un agent réducteur complexe développé par P. Caubère et ses collaborateurs [216] a été appliqué à la désulfurisation de 1,3-dithioacétal avec succès. L'agent de réduction est le NiCRa composé d'hydrure de sodium, de tertioamylate de sodium et d'acétate de nickel dans des proportions variables. Cette réaction a été appliquée à bon nombre de substrats avec de bons rendements.

La présence d'une fonction méthacrylique dans nos substrats limite considérablement le nombre de méthodes envisageables dans le cadre de notre étude. La plupart des réactifs cités impliquent des réactions secondaires. Nous avons donc choisi la méthode de réduction utilisant du nickel de Raney [217]-[221].

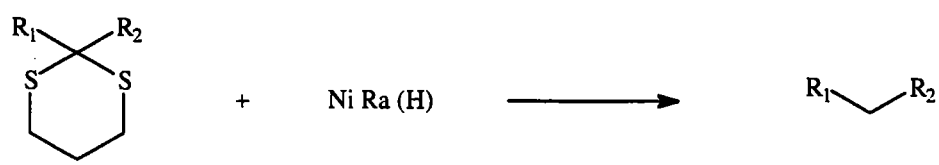


Schéma 88

Cette réaction implique une cassure de la liaison C-S. D'un point de vue mécanistique cette réaction s'effectue en deux temps. La première étape consiste en une chimisorption de l'atome de soufre sur la surface du catalyseur [212]. Cette étape est suivie d'une rupture de la liaison C-S pour obtenir des radicaux libres qui subiront alors une hydrogénation ou une recombinaison (schéma 89).

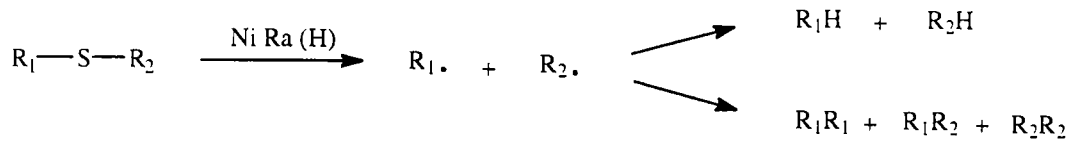


Schéma 89

Les deux réactions ont lieu et la proportion des produits formés dépend de la quantité d'hydrogène disponible. Un catalyseur désactivé donne lieu à de bons rendements en produits de dimérisation.

Un essai de désulfurisation mené sur l'un de nos substrat n'a en aucun cas permis l'obtention du produit désiré. La désulfurisation du 1,3-dithiane en groupement méthylène a lieu, mais on observe simultanément une réduction de la double liaison éthylénique de la fonction méthacrylique. Par ailleurs, la fonction méthacrylique subit une hydrolyse (schéma 90).

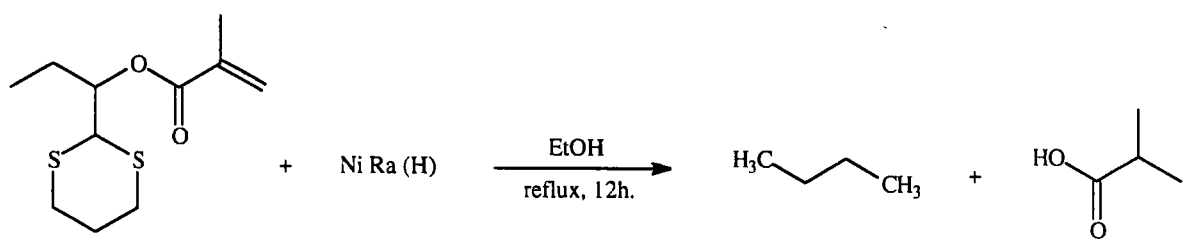


Schéma 90

Ce premier résultat négatif nous a incité à tenter une désulfurisation dans des conditions plus douces. La littérature décrit la désulfurisation de 1,3-dithiane en présence d'une double liaison éthylénique avec du nickel de Raney moins activé [211] que l'on appèle nickel de Raney dégazé. Dans ce cas, les résultats sont différents, la désulfurisation et l'hydrolyse de la fonction ester méthacrylique n'ont plus lieu et la double liaison éthylénique est hydrogénée (schéma 91).

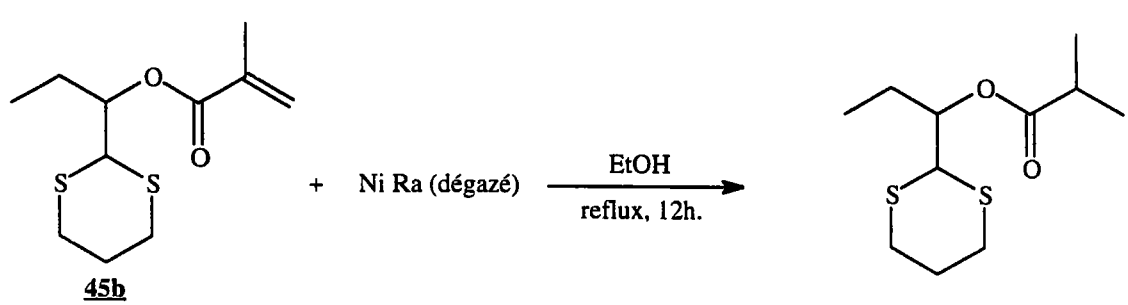


Schéma 91

VI- Réaction d'oxydation du soufre : accès aux sulfoxydes et sulfones

L'obtention d'une gamme très variée de dérivés méthacryliques comportant un cycle soufré nous a incité à étudier le comportement de composés soufrés vis à vis d'agent oxydant. Cette étude nous a permis la synthèse de sulfoxydes et sulfones.

VI-1. Synthèse de sulfoxydes

La littérature rapporte de nombreuses méthodes permettant l'obtention de sulfoxydes à partir de dérivés sulfurés [222]. Nous avons choisi d'utiliser le métapériodate de sodium dans le méthanol aqueux à température ambiante. C'est une méthode d'oxydation très facile à mettre en oeuvre. Nous rappelons ci-dessous le mécanisme réactionnel général (schéma 92) :

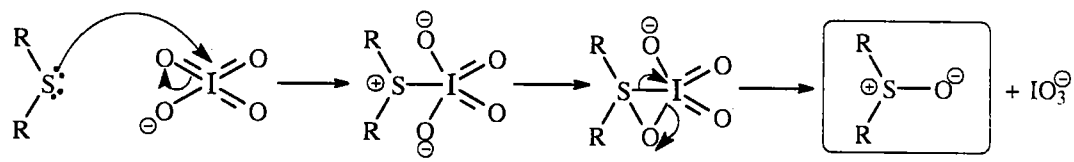
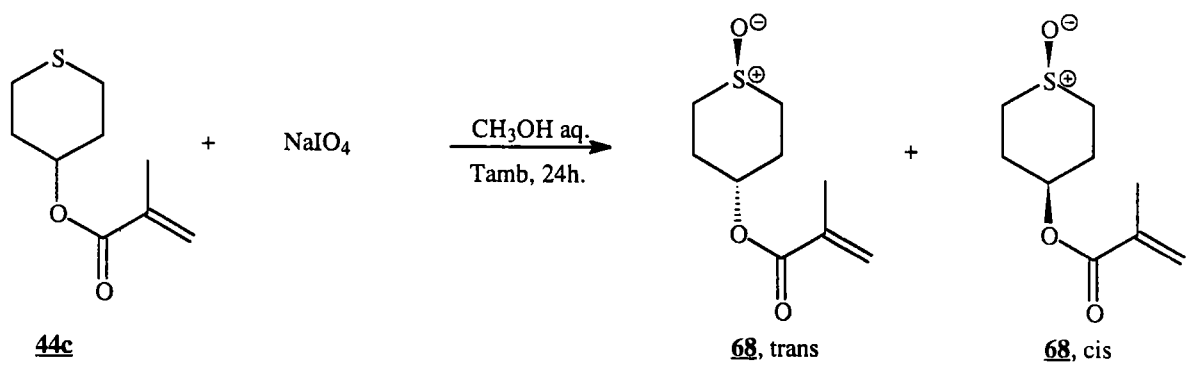


Schéma 92

Cette réaction réalisée sur le dérivé méthacrylique du thiacyclohexane **44c** donne lieu à la formation du sulfoxyde **68** sous la forme de ses deux diastéréoisomères cis et trans de façon quantitative (schéma 93).



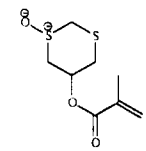
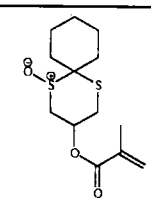
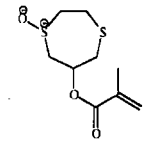
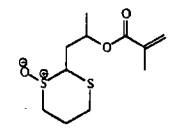
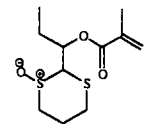
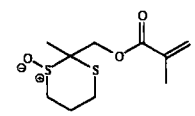
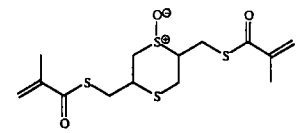
44c **68**, trans **68**, cis

Schéma 93

Ces deux diastéréoisomères peuvent être séparés par chromatographie sur gel de silice, ils sont également distincts en GC/MS.

Dans les mêmes conditions opératoires, nous avons pu réaliser une réaction de monosulfoxydation [223]-[226] sur des dérivés méthacryliques de 1,3 ou 1,4-dithiacycloalcanes. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 33. Dans tous les cas, la réaction est quantitative et donne lieu à un mélange des isomères cis et trans.

Tableau 33 : Oxydation de dérivés méthacryliques comportant un cycle soufré : obtention de sulfoxydes

n° substrat	n° produit	produit	rendement
44d	69 cis et trans		quantitatif
44f	70 cis et trans		quantitatif
44g	71 cis et trans		quantitatif
45h	72a cis et trans		quantitatif
45b	72b cis et trans		quantitatif
45f	72c cis et trans		quantitatif
55c	73 cis et trans		quantitatif

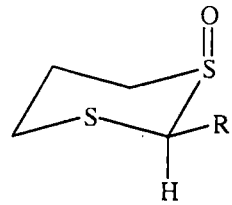
Les isomères cis et trans sont distincts en RMN du carbone 13, on peut attribuer les différents déplacements chimiques de ces deux diastéréoisomères par analogie avec les données de la littérature, et ceci, pour chacun de nos produits. En effet, les sulfoxydes cycliques ont fait l'objet de nombreuses études.

Le thiacyclohexane-S-oxyde représenté sous sa forme chaise possède deux conformères différents selon que l'oxygène se trouve en position axiale ou en position équatoriale. On peut distinguer ces deux isomères en RMN du carbone 13 à très basse température (-81°C). Les différentes valeurs de déplacements chimiques [226]-[228] des carbones 2, 3, et 4 pour ces deux isomères sont représentées sur le schéma suivant :

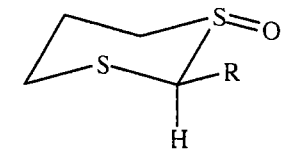
Schéma 94

Le même phénomène est observé dans le cas du 1,3-dithiane-1-oxyde à très basse température.

De nombreux travaux ont portés sur les dérivés du 1,3-dithiane-1-oxyde substitués en position 2 [229]-[232] . La présence d'un substituant encombrant en position 2 sur un dérivé du 1,3-dithiane-1-oxyde entraîne une rétention de conformation ; en effet, celui-ci va se mettre en position équatoriale et seulement deux isomères sont possibles (schéma 95).



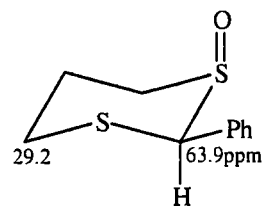
isomère cis
oxygène en axial



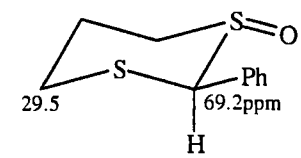
isomère trans
oxygène en équatorial

Schéma 95

Ces deux isomères sont distincts en RMN du carbone 13 ; en effet, le carbone en position 2 de l'isomère trans (oxygène en position équatoriale) possède un déplacement chimique plus élevé que celui de l'isomère cis (oxygène en position axiale). Ci-dessous (schéma 96), nous présentons un exemple issu de la littérature [232] :



isomère cis

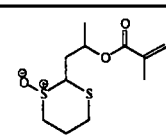
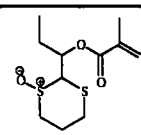
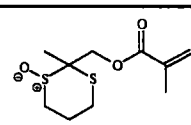


isomère trans

Schéma 96

Dans le cas de nos substrats, nous avons pu attribuer les différentes valeurs de déplacements chimiques aux isomères cis et trans pour les dérivés du 1,3-dithiane-1-oxyde substitué en position 2, c'est-à-dire les composés **72a**, **72b**, et **72c**. Le tableau 34 rassemble les valeurs de déplacements chimiques.

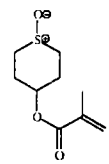
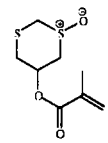
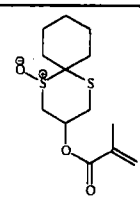
Tableau 34 : Déplacement chimique du carbone 2 des composés **72a**, **72b**, **72c**.

n°	formule développée	$\delta(C_2)$ ppm isomère cis oxygène axial	$\delta(C_2)$ ppm isomère trans oxygène équatorial
72a		62.7	63.5
72b		67.8	69.8
72c		66.0	70.2

Les composés **72a, b, c** peuvent posséder théoriquement quatre diastéréoisomères, cependant la RMN du carbone 13 ne permet d'en distinguer que deux ; l'hypothèse la plus probable est que le substituant le plus encombré se met en position équatoriale, d'où seulement deux diastéréoisomères.

Pour les autres composés, substitués par un groupement méthacrylique en position 3 ou 4 par rapport au sulfoxyde, nous avons attribué les valeurs de déplacements chimiques en les comparant avec celles de la littérature pour ce même type de composés [226]-[228].

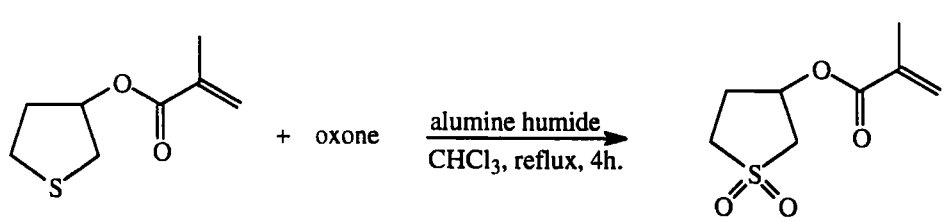
Tableau 35 : Déplacements chimiques en RMN du carbone 13.

n°	formule développée	δ ppm isomère cis	δ ppm isomère trans
68		C_2 : 41.2 oxygène axial	C_2 : 45.4 oxygène équatorial
69		C_2 : 55.0 oxygène équatorial	C_2 : 57.1 oxygène axial
70		C_2 : 62.8 oxygène équatorial	C_2 : 63.3 oxygène axial

Enfin, il faut noter que le dérivé méthacrylique **73** possède de nombreux isomères qu'il n'est pas possible d'attribuer.

VI-2. Synthèse de sulfones

Il existe de nombreuses méthodes permettant l'oxydation directe de sulfure en sulfone. Parmi celles-ci, nous avons choisi d'utiliser l'oxone [233]. Le traitement d'un dérivé soufré par 3 équivalents d'oxone sur support d'alumine humide dans le chloroforme a permis l'obtention d'une sulfone avec un rendement de 63% après purification par chromatographie (schéma 97).



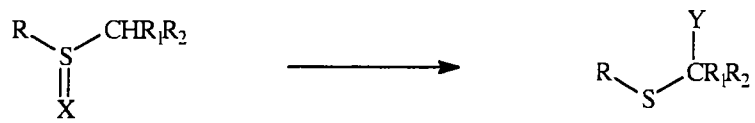
44a — **74**, rdt = 63%

Schéma 97

VII- Réaction de Pummerer appliquée aux sulfoxydes précédemment synthétisés

VII-1. Introduction - Généralités

La réaction de Pummerer [234] permet une α-fonctionnalisation à partir de sulfoxydes possédant au moins un atome d'hydrogène en position α. La réaction peut également être décrite comme réaction redox interne où S=X est réduit et le carbone en α est oxydé (schéma 98).



X = O, NR
Y = OH, OOCR, halogène, OR, SR, NR_2

Schéma 98

Les premières expériences menées par Pummerer en 1909 [234] décrivent la formation du benzènethiol et de l'acide glyoxylique en chauffant l'acide phényl sulfinyl acétique en présence d'acides minéraux [235], [236]. Le terme de « Réaction de Pummerer » a été ensuite étendu à la réaction d'un sulfoxyde avec des anhydrides d'acides ainsi qu'avec d'autres électrophiles [237].

Les réactions de Pummerer les plus répandues s'effectuent à partir d'alkyl, aryl et dialkyl sulfoxydes ainsi qu'à partir de sulfoxydes cycliques avec des anhydrides d'acides.

Le mécanisme général [238] de la réaction de Pummerer est le suivant (schéma 99) :

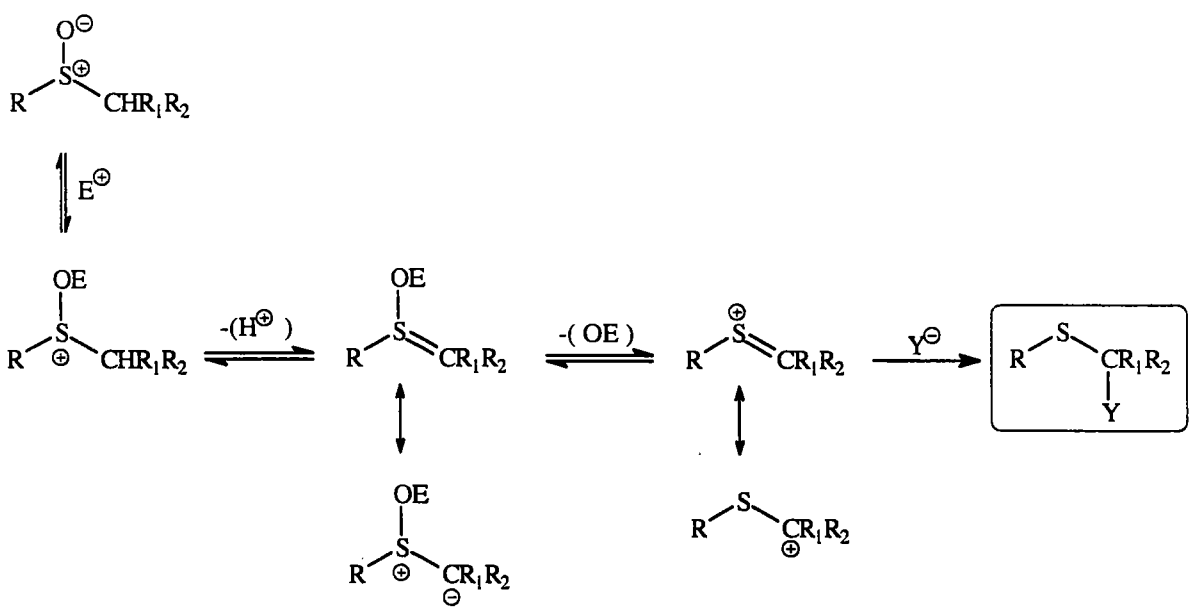


Schéma 99

D'une façon générale , la réaction de Pummerer nécessite :

- un électrophile (E^+), qui a pour rôle d'activer le sulfoxyde en transformant l'oxygène en bon groupe partant.
- une base capable d'arracher le proton en α du sulfoxyde,
- et un nucléophile (Y^-) qui est incorporé dans le produit final.

Cette réaction a une grande valeur d'un point de vue synthétique car elle permet, dans des conditions douces, la formation d'un carbocation en α d'un atome de soufre. Ce carbocation peut subir une attaque nucléophile pour générer bon nombre de fonctions tel que : hydroxyle, carboxyle, alkoxyle, alkylthio...

De même dans des conditions un peu particulières, l'intermédiaire carbocationique peut perdre un proton par élimination directe ou par élimination de HY sur le produit de la réaction de Pummerer pour former un sulfure vinylique (schéma 100).

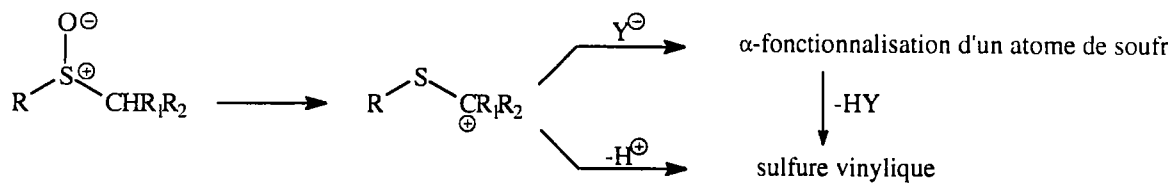


Schéma 100

VII-2. Régio et stéréosélectivité

La régiosélectivité de la réaction de Pummerer dépend de l'acidité cinétique relative du proton situé en α de l'atome de soufre. L'attaque nucléophile s'effectue sur le carbone possédant l'hydrogène le plus labile. Dans le cas d'un substrat où le sulfoxyde est substitué d'une part par une chaîne alkyle, d'autre part par un groupement méthyle, l'attaque nucléophile a lieu sur ce dernier. De même, un groupement électroattracteur oriente l'attaque nucléophile sur le carbone qui le porte (schéma 101).

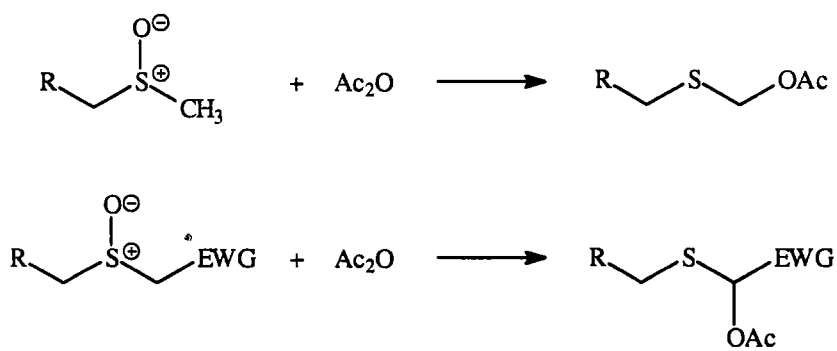


Schéma 101

Par contre, la régiosélectivité peut ne pas être respectée lorsqu'il y a intervention de facteurs stériques.

VII-3. Description des différentes réactions de Pummerer

Avant d'aborder l'étude réalisée sur nos substrats, il est intéressant de décrire les différentes réactions de Pummerer auxquelles nous avons fait appel dans cette partie. La fonctionnalisation est différente selon le nucléophile utilisé.

VII-3.1. Anhydride acétique

C'est l'agent le plus courant pour mener une réaction de Pummerer. C'est un réactif qui est utilisé en large excès soit comme solvant, soit dans un solvant tel que le benzène, le tétrachlorure de carbone ou l'acétate d'éthyle. La présence d'une base est souvent nécessaire à la réaction, la plus couramment utilisée étant l'acétate de sodium [239] qui intervient d'abord comme une base puis comme nucléophile.

Il semble intéressant de rappeler le mécanisme réactionnel puisqu'il s'agit d'une réaction qui a été très étudiée et dont le mécanisme a fait l'objet de nombreuses spéculations.

La réaction s'effectue en quatre étapes qui sont représentées sur le schéma 102.

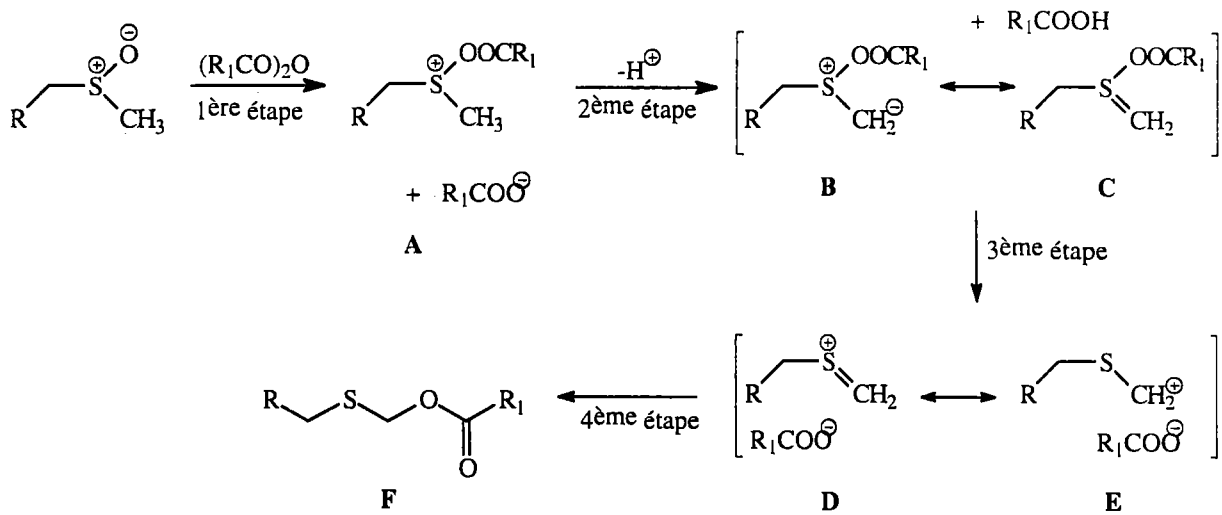


Schéma 102

La première étape est une réaction d'acylation de l'oxygène du sulfoxyde pour former un ion acyloxysulfonium de structure **A** suivie d'une déprotonation du carbone situé en α de l'ion acyloxysulfonium ; cette étape conduit à un ylure d'acyloxysulfonium de structure **B** ou **C**. L'ylure se réarrange et par rupture de la liaison S-O, conduit à la formation d'une paire d'ions de structure **D** et **E**. Dans l'étape finale, l'ion acétate se condense sur le carbocation stabilisé par le soufre pour donner un sulfure α fonctionnalisé **F**.

Dans ce type de réaction, la vitesse de déprotonation ainsi que la régiosélectivité dépendent de l'acidité cinétique du proton situé en α de l'ion acyloxy sulfonium : CH_2COR > CH_2CN > CH_2Ph > CH_3 > n-alkyle > s-alkyle. Cette réaction est très sensible à l'encombrement stérique.

L'élimination de l'ion acétate du sel d'acyloxysulfonium implique pour certains substrats un mécanisme concerté (non synchrone) de type E_2 plutôt que le mécanisme évoqué précédemment et qui passe par la formation des deux intermédiaires réactionnels **B**, **C** et **D**, **E** [240],[241].

Dans la réaction de Pummerer, l'étape de déprotonation est rapide et réversible, contrairement à la rupture de la liaison S-O qui est lente. Il s'agit d'un mécanisme de type E_{1cB} (élimination d'ordre 1 catalysée par une base) qui est renforcé par la présence d'un groupement R' attracteur d'électron comme CN, CO ... Ce type de groupement facilite le départ du proton mais retarde le départ du groupe partant (schéma 103).

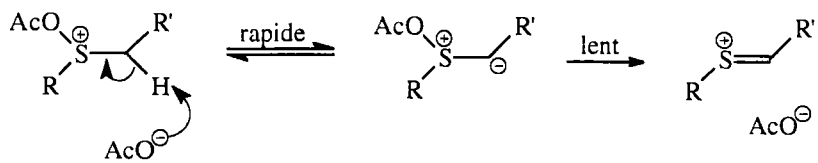


Schéma 103

VII-3.2. Anhydride trifluoroacétique

Le caractère électrophile très important de l'anhydride trifluoroacétique permet d'effectuer la réaction dans des conditions plus douces. C'est une méthode qui permet d'introduire un groupement aryloxy, arylamino, et thioalkyle en α du soufre. D'autre part, si aucun agent nucléophile n'est ajouté au milieu réactionnel, on forme l'α-trifluoroacétoxy sulfure.

VII-4. Portée et limitations de la méthode

La réaction de Pummerer ne peut être réalisée que sur un composé possédant un atome d'hydrogène en α du soufre. Les limitations proviennent essentiellement de la présence d'un groupe fonctionnel dans la molécule qui risque de réagir avec les différents réactifs. C'est le cas de groupements alcools et amines qui peuvent être acétylés si la réaction est menée en présence d'anhydride d'acide.
On peut rencontrer également les réactions secondaires suivantes (schéma 104) :

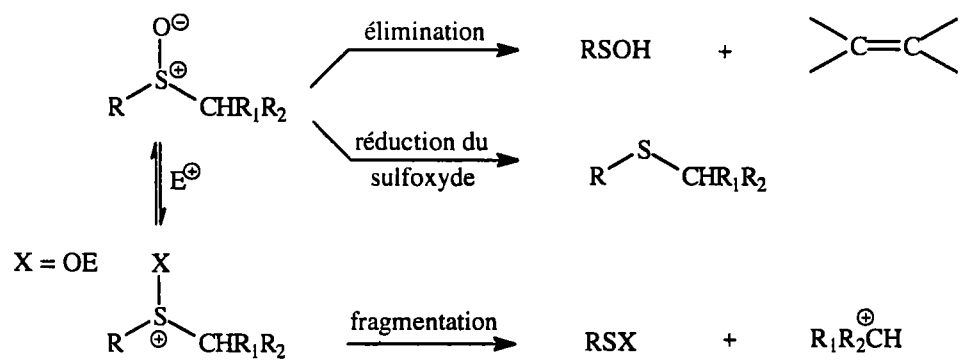


Schéma 104

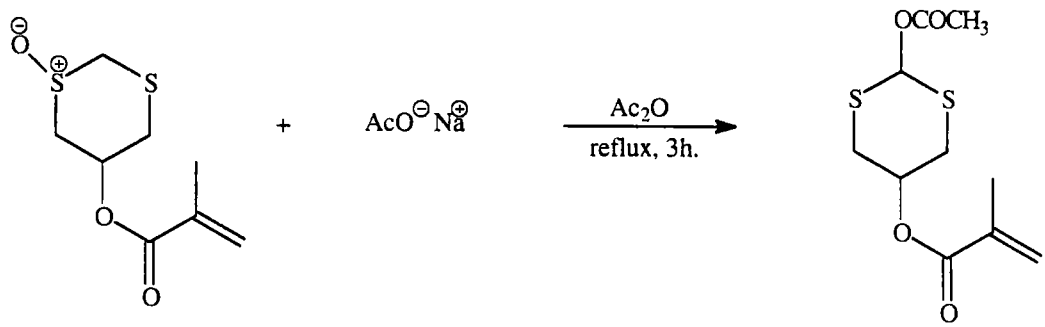
L'élimination concertée d'acide sulfénique devient prédominante lorsque la réactivité du substrat est faible et que les conditions opératoires sont plus dures. La fragmentation a lieu lorsqu'un carbocation stable (de type allylique, benzylique ou encore un carbocation tertiaire) est formé par rupture de la liaison C-S. Cette réaction est fréquemment utilisée pour protéger et déprotéger des groupements thiols. Enfin on peut observer une réduction du sulfoxyde dans le cas d'utilisation de certains nucléophiles.

VII-5. Etude de la réaction de Pummerer appliquée à nos substrats

VII-5.1. Utilisation d'anhydride acétique

Un premier essai réalisé sur le produit **69**, utilisant l'anhydride acétique en léger excès dans le benzène [242] a permis l'obtention du produit désiré dans de très faibles proportions, à raison de 5%. C'est pourquoi nous avons été amené à utiliser l'anhydride acétique en tant que solvant, et surtout nous avons fait intervenir l'acétate de sodium [239], [243], [244] comme base et nucléophile.

Dans ces conditions, on observe la formation du produit acétylé en α du soufre avec un rendement de 61% après purification par chromatographie sur gel de silice.



69 cis et trans

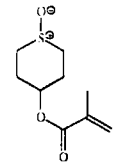
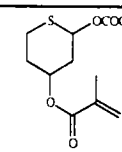
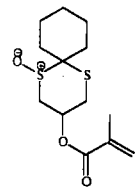
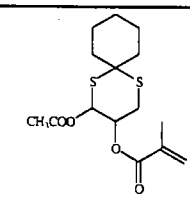
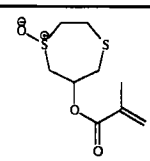
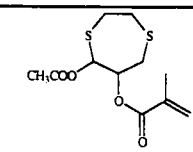
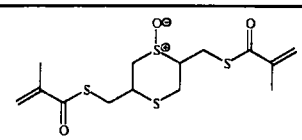
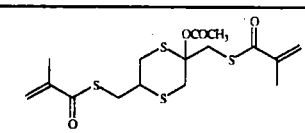
75, rdt = 61%

Schéma 105

La fonction méthacrylique est restée intacte au cours de la réaction et surtout on constate que cette réaction est régiosélective. En effet le site qui a subi l'attaque nucléophile est bien celui qui possédait le proton le plus acide. On constate également lors de l'analyse que ce composé existe sous la forme de ses deux isomères cis et trans.

Dans la suite de nos travaux, nous avons étudié la réactivité des différents sulfoxydes ultérieurement synthétisés, vis à vis de la réaction de Pummerer, dans les conditions de réaction mises au point ci-dessus à partir du composé **69**. Nous avons rassemblé les différents résultats dans le tableau 36.

Tableau 36 : Réaction de Pummerer à partir de sulfoxydes : action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium

n° substrat	Substrat	n° produit	Produit	Rdt%
68		76		65
70		77		58
71		78		49
73		79		52

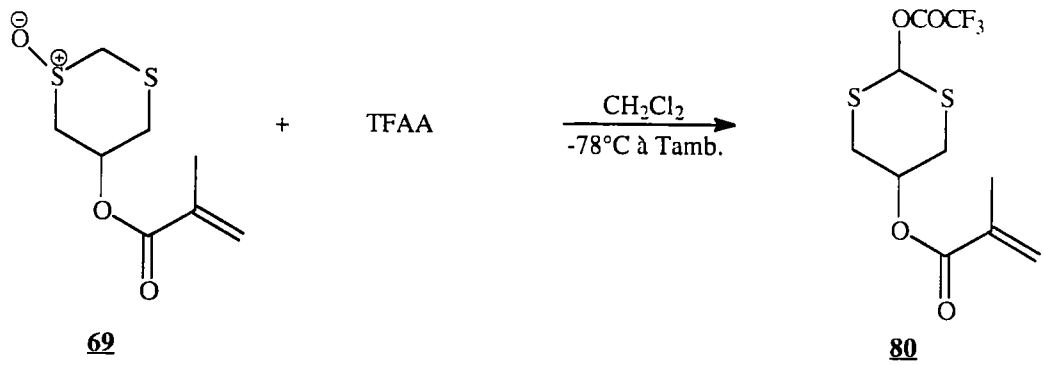
Pour les composés 68 et 70, il n'existait aucune ambiguïté quant au site d'attaque, nous avons obtenu dans les deux cas, le dérivé α-acétylé avec un rendement respectif de 65% et 58% après purification par chromatographie sur gel de silice.

Par contre, les composés 71 et 73 possèdent deux sites d'attaque possible en α du sulfoxyde. Pour 71, l'acétylation a lieu en position 5, c'est-à-dire entre le soufre et le carbone portant la fonction méthacrylique. Le composé 78 est obtenu avec un rendement de 49% après purification par chromatographie sur gel de silice, sous la forme de ses deux isomères cis et trans.

Enfin, le dérivé 73 est acétylé sur le carbone portant la fonction méthacrylique. Cette structure moins évidente à prévoir, a été confirmée par RMN du carbone 13 ; en effet le carbone portant la fonction acétoxy a un déplacement chimique de 69.3 ppm et est un carbone quaternaire.

VII-5.2. Utilisation d'anhydride trifluoroacétique

Nous avons poursuivi l'étude de la réaction de Pummerer d'un sulfoxyde en présence d'un anhydride d'acide [245]. Pour cela nous avons choisi d'utiliser l'anhydride trifluoroacétique dans le dichlorométhane et à basse température. Cette réaction a été réalisée sur le composé **69** selon le schéma réactionnel 106. Le dérivé **80** a été obtenu en faible quantité (37% : pourcentage calculé par chromatographie gazeuse) et n'a pas pu être purifié par chromatographie.



69 **80**

Schéma 106

Ce chapitre est une analyse des différents résultats obtenus en terme de propriétés optiques. Chacun des monomères précédemment synthétisés a fait l'objet d'une mesure d'indice de réfraction à 20°C et nous donnerons ici la valeur mesurée pour la longueur d'onde du sodium. Ces différentes mesures ont permis également le calcul du nombre d'Abbe ν_D. Notons, que nous ne disposons pas, actuellement de méthode permettant la mesure de l'indice de réfraction d'une poudre.

I- Généralités : l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe

Toute substance peut être caractérisée par son indice de réfraction qui est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et dans le milieu considéré. C'est donc un nombre sans dimension. Il est toujours supérieur à 1, la lumière étant ralentie par les atomes qui composent le milieu.

Nous rappelons ci-dessous le principe de mesure de l'indice de réfraction :

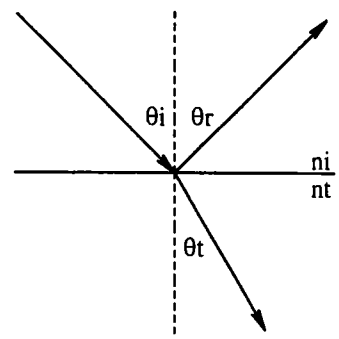


Schéma 107

l'angle d'incidence θ_i et l'angle de réfraction θ_t d'un rayon lumineux arrivant sur un dioptre sont liés par la relation de Descartes :

$$n_i \,.\, \sin \theta_i = n_t \,.\, \sin \theta_t$$

Le milieu incident est l'air d'indice 1, le milieu réfracté est la substance d'indice n_t. En cas d'incidence rasante, l'angle de réfraction est égal à la réfraction limite. C'est cette propriété qui est utilisée pour la mesure de l'indice de réfraction. La mesure de cet angle de réfraction limite permet de déterminer la valeur de l'indice de réfraction.

La lumière blanche est composée de rayonnements de longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm. Ces rayonnements n'auront pas le même angle de réfraction. La lumière blanche n'est donc pas adaptée à la mesure de l'indice de réfraction. On utilise donc une source de longueur d'onde bien déterminée correspondant à la raie D du sodium (589 nm).

De plus l'indice de réfraction dépend de la température. Aussi les valeurs d'indice de réfraction donnés dans ce mémoire, correspondent à un indice mesuré à 20°C : n_D^{20}. Une élévation de température de 1°C entraîne une diminution de l'indice de réfraction de $4.5.10^{-4}$ La mesure d'indice de réfraction se fait à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe, à 20°C.

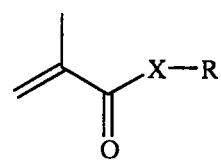
Dans le verre, la vitesse de la lumière varie avec la longueur d'onde , c'est-à-dire avec la couleur, ce qui implique l'existence pour un verre donné de toute une série d'indices de réfraction.

λ (nm)	raie	source
480.0	F'	Cd
546.1	e	Hg
589.6	D	Na
643.8	C'	Cd

Pour préciser cette variation de n, les opticiens ont introduit le coefficient de dispersion ν qui pour le spectre visible, est défini par le rapport de l'indice de réfraction mesuré au milieu de ce spectre (couleur jaune) à la différence des indices déterminés aux deux extrémités de ce spectre (couleurs bleu et rouge). C'est le nombre d'Abbe ou constringence qui mesure le chromatisme. Le chromatisme se traduit sur un verre par l'apparition d'irisation.

II- Etude de l'influence de la structure du monomère sur les propriétés optiques

Nous avons préparé des composés dont nous rappelons ci-dessous la structure générale



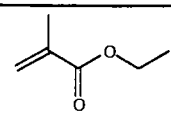
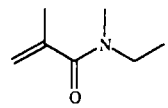
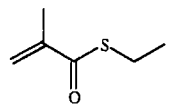
X = O, N, S
R = (hétéro)cycle

II-1. Influence de la nature de l'hétéroatome sur les propriétés optiques

II-1.1. Dans la chaîne estérifiante

Des travaux réalisés au laboratoire [1] ont montré que l'indice de réfraction varie avec l'hétéroatome et augmente, pour une même structure, dans l'ordre O, N, S. Les structures qui ont permis ces conclusions sont entre autres, les suivantes :

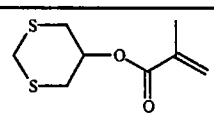
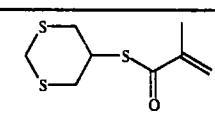
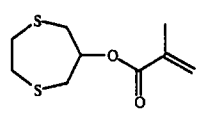
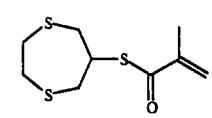
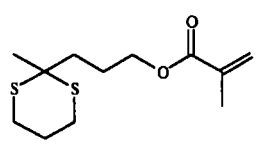
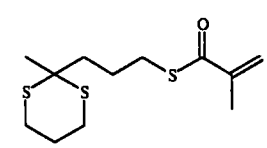
Tableau 37 : Influence de la fonction estérifiante sur les propriétés optiques

Formule développée	n_D^{20}	ν_D
	1.4128	40.0
	1.4509	41.3
	1.4832	32.3

L'indice de réfraction augmente avec la taille de l'hétéroatome ; en effet, plus l'atome est gros, plus il est polarisable, c'est-à-dire que les électrons de la couche externe sont moins retenus. La polarisabilité d'une molécule est un facteur qui influe sur l'indice de réfraction.

De même, nos travaux ont confirmé ces conclusions puisque pour certains des monomères préparés en série ester méthacrylique, nous avons synthétisé leur homologue en série thioester méthacrylique. On observe une importante augmentation de l'indice de réfraction pour la forme thioester. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

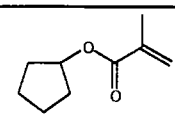
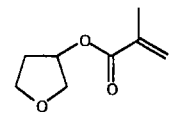
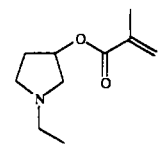
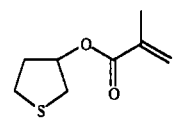
Tableau 38 : comparaison esters méthacryliques et thioesters méthacryliques

n°	**Formule développée**	n_D^{20}	ν_D	**n°**	**Formule développée**	n_D^{20}	ν_D
44d		1.5509	37.0	**55d**		1.5960	31.6
44g		1.5447	39.5	**55b**		1.5927	33.9
45g		1.5268	39.9	**55e**		1.5695	33.6

II-1.2. Dans le cycle

La préparation, dans ce mémoire, de divers hétérocycles comportant soit un atome d'azote d'oxygène ou de soufre, a permis d'évaluer le rôle de l'hétéroatome du cycle sur les propriétés optiques. Les cycles carbonés cités ci-dessous ont été préparés au laboratoire dans le cadre d'une thèse [1].

Tableau 39 : Influence de la nature de l'atome dans le cycle sur les propriétés optiques

n°	Formule développée	n_D^{20}	ν_D
-		1.4508	47.6
42a		1.4545	46.9
43a		1.4568	41.9
44a		1.5022	37.1

Les propriétés optiques de ces monomères évoluent dans le même sens que précédemment lorsque nous avons comparé le rôle des hétéroatomes dans la chaîne estérifiante. Un cycle oxygéné apporte très peu par rapport à un cycle carboné. Par contre l'introduction de soufre, atome très polarisable, permet une forte augmentation de l'indice de réfraction au détriment du nombre d'Abbe.

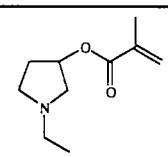
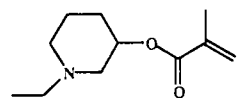
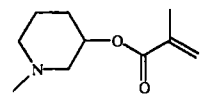
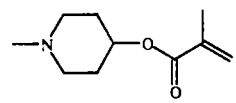
Enfin, il est difficile d'appréhender le rôle de l'hétéroatome azote car les structures dont nous disposons ne sont pas les mêmes qu'en série carbonée, oxygénée et soufrée ; l'atome d'azote trivalent étant fatalement alkylé.

UNIVERSITÉ DE METZ
S.C.D.

II-2. Etude de composés azotés. Evaluation de divers paramètres

II-2.1. Présence d'azote dans le cycle

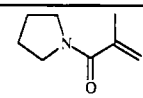
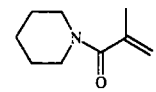
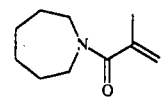
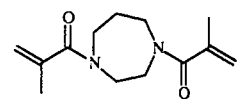
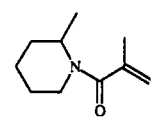
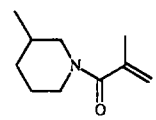
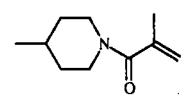
Tableau 40 : étude de divers cycles azotés

n°	Formule développée	n_D^{20}	ν_D
43a		1.4568	41.9
43b		1.4599	45.0
43d		1.4437	43.4
43e		1.4464	48.0

Dans l'ensemble, les divers composés préparés ont un indice de réfraction qui varie très peu ; celui-ci est de l'ordre de 1.44. Les nombres d'Abbe sont assez bons et sont compris entre 41 et 48.

Pour les composés **43d**, et **43e**, nous souhaitions étudier l'influence de la position de la fonction acrylique sur le cycle par rapport à l'atome d'azote. Il s'avère qu'une position « 1,3 » ou « 1,4 » influe très peu sur les propriétés optiques.

Tableau 41 : Etude de composés de type acrylamides

n°	Formule développée	n_D^{20}	ν_D
48a		1.4799	38.8
48b		1.4823	42.5
48c		1.4847	41.9
48h		1.5032	37.7
48d		1.4775	31.0
48e		1.4737	31.5
48f		1.4789	30.4

La famille d'acrylamides préparée, nous permet les mêmes conclusions que celles tirées de la série acrylique possédant un cycle azoté, les indices de réfraction sont du même ordre de grandeur et sont compris entre 1.47 et 1.50. L'indice de réfraction le plus élevé correspond à un cycle comportant deux atomes d'azote. Les nombres d'Abbe sont un peu plus faibles et sont compris entre 30 et 40.

Les composés **48d**, **48e**, **48f**, ont servi à étudier comme précedemment l'influence de la position de la fonction acrylique par rapport à l'atome d'azote ; ces résultats confirment qu'une position « 1,2 », « 1,3 » ou « 1,4 » influe trés peu sur les propriétés optiques.

II-3. Etude de dérivés soufrés

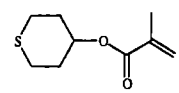
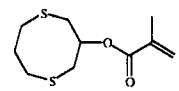
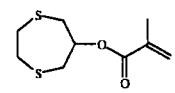
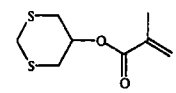
II-3.1. Comparaison entre différents cycles soufrés

Nous avons synthétisé de nombreux cycles soufrés dans lesquels nous avons fait varier notamment le nombre d'atomes de soufre et la taille du cycle.

Les différents composés nous permettent de vérifier l'effet du soufre sur l'indice de réfraction. Le pourcentage de soufre se calcule de façon massique ; nous citons également le ratio S/C calculé en nombre d'atomes. L'introduction d'un atome de soufre supplémentaire dans un cycle permet une augmentation importante de l'indice de réfraction, lié à un rapport S/C plus important.

Pour le composé **44h**, on constate que malgré une augmentation de la taille du cycle et un nombre constant d'atome de soufre, l'allongement de la distance intersoufre provoque une diminution de l'indice de réfraction associée à une augmentation du nombre d'Abbe. Ceci est dû à une « dilution » du soufre dans la molécule.

Tableau 42 : Etude de différents cycles soufrés

n°	Formule développée	n_D^{20}	ν_D	%S	S/C
44c		1.5022	40.8	17.2	0.111
44h		1.5392	38.8	27.58	0.2
44g		1.5447	39.5	29.35	0.222
44d		1.5509	37.0	31.3	0.25

Ces conclusions sont confirmées dans l'exemple suivant où l'introduction supplémentaire d'un atome de soufre dans le cycle d'une structure provoque une augmentation importante de l'indice de réfraction :

Tableau 43 : Etude du ratio S/C dans une même structure

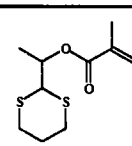
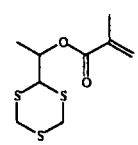
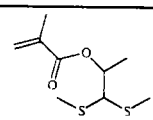
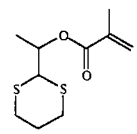
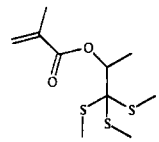
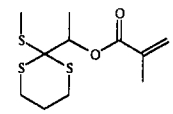
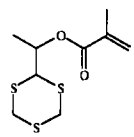
n°	Formule développée	n_D^{20}	ν_D	%S	S/C
45a		1.5295	44.2	27.58	0.2
45q		1.5790	36.9	38.4	0.333

Tableau 46 : Calcul du ratio S/C et du pourcentage de soufre

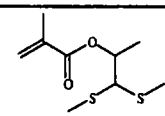
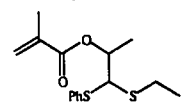
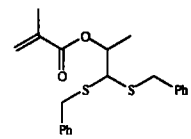
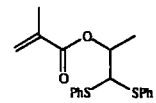
n°	Formule développée	n_D^{20}	v_D	%S	S/C
46a		1.5083	38.9	29.09	0.222
45a		1.5295	44.2	27.58	0.2
46e		1.5394	36.7	36.09	0.3
45p		1.5521	40.4	34.53	0.27
45q		1.5790	36.9	38.4	0.333

Le tableau fait apparaître une bonne corrélation entre l'indice de réfraction et le pourcentage de soufre contenu dans la molécule. Par ailleurs, on constate de meilleures propriétés optiques pour des structures cycliques et ceci avec un pourcentage de soufre quasiment identique (voir composés **45a** et **46a**).

II-3.4. Etude de structures de type 1,3-dithioacétals non cycliques. Influence d'un noyau aromatique sur les propriétés optiques

La synthèse d'une famille de 1,3-dithioacétals non cycliques a permis d'introduire diverses fonctions et notamment un groupement aromatique.

Tableau 47 : Etude de structures non cycliques et influence d'un groupement aromatique

n°	Formule développée	n_D^{20}	v_D
46a		1.5083	38.9
46d		1.5539	29.9
46c		1.5715	31.2
46b		1.5903	27.6

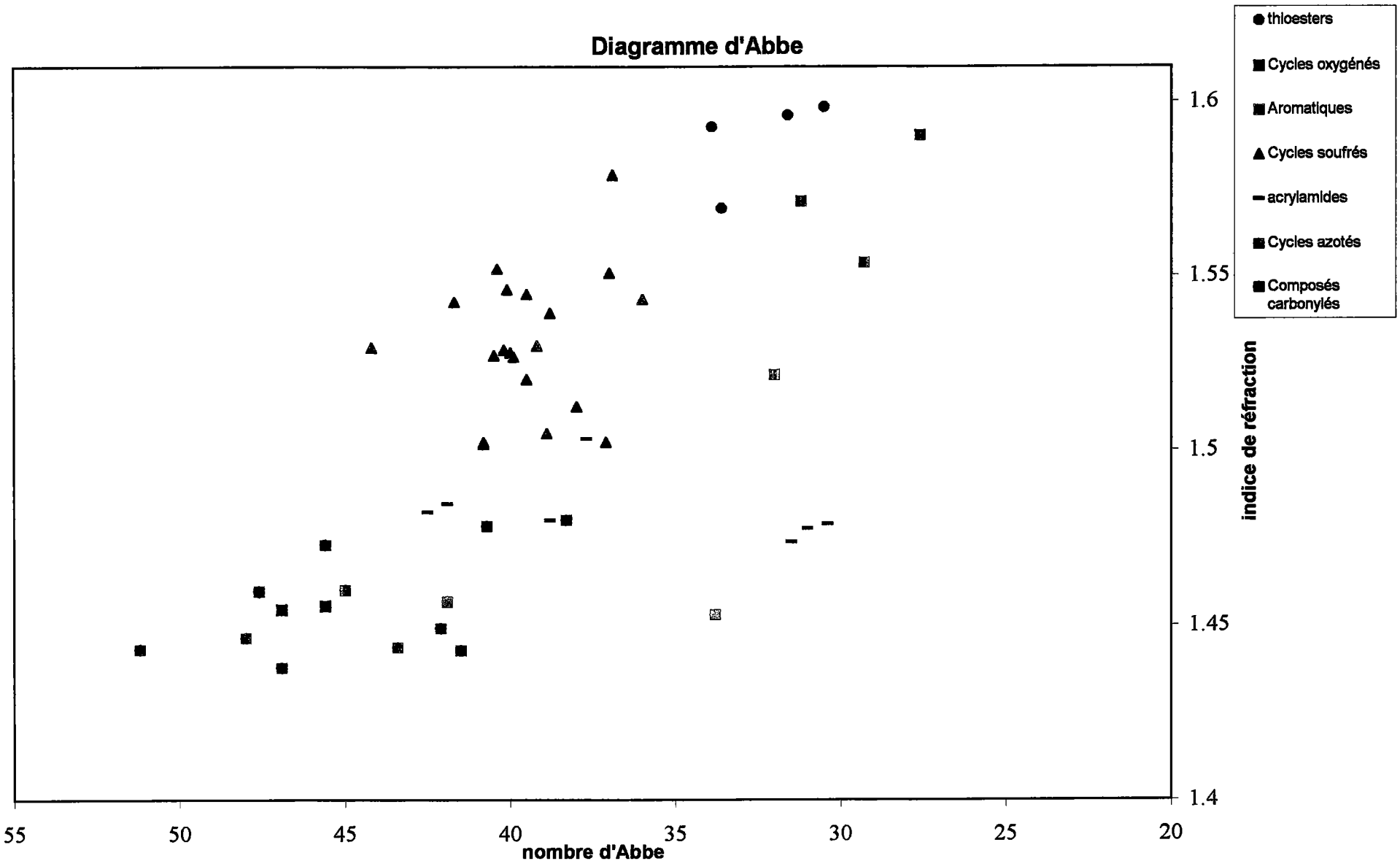


Diagramme d'Abbe
thioesters
Cycles oxygénés
Aromatiques
Cycles soufrés
acrylamides
Cycles azotés
Composés carbonylés
1.6
1.55
1.5
1.45
1.4
indice de réfraction
55
50
45
40
35
30
25
20
nombre d'Abbe

On observe une très grande variation de l'indice de réfraction avec la structure du monomère. Un noyau aromatique permet une forte augmentation de l'indice de réfraction au détriment du nombre d'Abbe qui est bien inférieur à 30 et qui ne répond plus aux exigences du cahier des charges. On observe également une différence de propriétés optiques entre une structure phénylique et benzylique ; l'apport de deux CH_2 supplémentaires entraîne une « dilution » du soufre donc une diminution de l'indice de réfraction.

Enfin le composé **46d** est un bon compromis, d'une part, le noyau aromatique apporte un bon indice de réfraction et d'autre part, la fonction éthyle minimise la chute du nombre d'Abbe.

III- Construction d'un diagramme d'Abbe

Nous avons classé tous les monomères dont la synthèse a été décrite dans la première partie de ce mémoire par type de structure contenues dans la chaîne estérifiante. Nous avons ainsi déterminé 5 familles de composés selon leur caractère principal. Nous avons choisi les caractères suivants :

cycles oxygénés **42a,b**
cycles azotés **43a,b,d,e,g**
acrylamides **48a-f,h**
thioesters **55b-e**
composés cycliques soufrés **44a-d,44f-j,45a,b,d-l,p,q**
composés carbonylés **63b,d,e,g,h,i,k,67**
composés aromatiques **44k,46b-d**

Nous avons ensuite porté sur un diagramme les indices de réfraction et nombres d'Abbe pour chaque composé étudié et selon son caractère principal.

Le diagramme d'Abbe construit avec les monomères synthétisés permet de confirmer les conclusions que nous avions déjà observées :

- en règle générale, le nombre d'Abbe tend à diminuer lorsque l'indice de réfraction augmente,

- les dérivés aromatiques ont des indices de réfraction très élevés au détriment du nombre d'Abbe souvent inférieur à 30, valeur fixée par le cahier des charges,

- les dérivés oxygénés ou azotés ont des indices de réfraction relativement faibles et homogènes,

- l'introduction de soufre, soit dans la fonction estérifiante, soit dans la chaîne estérifiante qu'il s'agisse d'une structure cyclique ou non, permet d'augmenter l'indice de réfraction.

On observe sur ce graphique des zones correspondant à chaque type de famille.

IV- Conclusion

Parallèlement, des travaux menés au laboratoire [1], ont permis l'élaboration des modèles de prédiction des indices de réfraction et des nombres d'Abbe. Les monomères acryliques décrits dans ce mémoire ont été utilisés comme composés tests des différents modèles mis au point.

Le nombre d'articles parus dans la littérature ces dix dernières années, montre l'importance des dérivés acryliques soufrés dans les formulations de polymères à application optique.

La mise au point de verres de lunettes doit répondre à un cahier des charges très contraignant qui limite grandement le nombre de produits industriels.

Pour assurer de bonnes propriétés optiques en terme d'indice de réfraction et de constringence, les monomères acryliques contiennent essentiellement du soufre, des noyaux aromatiques et une fonction thioester.

La première partie de ce mémoire, décrit la synthèse de nouveaux monomères méthacryliques possèdant dans leur chaîne estérifiante un hétérocycle ou une fonction 1,3-dithioacétal. Au cours de ces synthèses, nous n'avons pas cherché à optimiser les rendements, l'objectif étant l'obtention de dérivés méthacryliques sous une forme très pure, pour mesurer leurs caractéristiques optiques.

La préparation de thioesters méthacryliques a fait l'objet d'une étude très particulière : nous avons testé différentes méthodes permettant d'accéder à des thioacrylates en variant le précurseur de synthèse. Parmi ces méthodes, nous avons retenu :

- l'utilisation de chlorure de méthacryloyle en présence de triéthylamine ; il s'agit d'une voie de synthèse très pratique à l'échelle du laboratoire, sachant que le produit obtenu doit être purifié par chromatographie sur gel de silice.

- l'utilisation d'acide méthacrylique en présence de dicyclohexylcarbodiimide et de diméthylaminopyridine qui permet une meilleure sélectivité.

Malgré tout, ces deux voies de synthèse donne lieu à la formation de produits secondaires provenant essentiellement de l'addition de Michaël sur le système acrylique.

Les différentes synthèses décrites dans cette première partie, ont été réalisées dans l'objectif d'établir des corrélations entre la structure chimique et les propriétés optiques. Celles-ci sont l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe, deux grandeurs mesurées au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.

Les mesures effectuées permettent les conclusions suivantes :

- l'introduction d'atomes de soufre dans une molécule, quelque soit sa forme, entraîne une augmentation très importante de l'indice de réfraction

- la même remarque est valable lorsque l'on introduit un motif aromatique : celui-ci entraîne cependant une baisse du nombre d'Abbe

- les dérivés thiométhacryliques comportent des propriétés optiques très intéressantes.

Rappelons que ce travail a permis la synthèse de 90 monomères méthacryliques qui ont été utilisés comme composés tests dans différents modèles de prédiction des propriétés optiques qui ont été élaborés dans le cadre d'une thèse réalisée au laboratoire [1].

Par ailleurs, les différents monomères méthacryliques décrits dans la première partie de ce mémoire ont fait l'objet d'une demande de brevet avec la société Essilor.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous nous sommes consacré à l'étude plus fondamentale de la réactivité des dérivés méthacryliques soufrés précédemment synthétisés. En effet, les produits comportant une fonction 1,3-dithioacétal sont très réactifs.

Nous avons étudié plus particulièrement, l'hydrolyse ou déthioacétalisation de dérivés du 1,3-dithiane. Cette réaction a nécessité une étude particulière en ce qui concerne le choix du réactif d'hydrolyse afin d'obtenir une bonne sélectivité. Ainsi, pour accéder aux produits désirés de façon sélective, nous retiendrons l'utilisation d'oxyde de mercure en présence de trifluorure de bore ethérate ; en effet, ce système est efficace sur la majorité de nos substrats. Nous avons ainsi obtenu de nombreux dérivés méthacryliques comportant dans leur chaîne estérifiante une fonction cétone ou aldéhyde ; ces composés pourraient trouver une application comme réticulants et seront testés par la société Elf Atochem.

D'autre part, par réaction d'hydrolyse ou d'alcoolyse, nous avons pu accéder à des composés méthacryliques comportant dans leur chaîne estérifiante une fonction acide carboxylique, ester ou thioester.

Enfin, l'obtention de sulfoxydes cycliques a permis d'étudier la réaction de Pummerer sur nos substrats. Nous avons ainsi pu fonctionnaliser différents cycles soufrés en présence d'une fonction méthacrylique. Ceci ayant permis l'accès à de nouveaux monomères.

Indications générales

Les spectres RMN^{1}H ont été enregistrés à 60 et 250 MHz respectivement sur des appareils JEOL PMX 60 et BRUCKER AC 250. Les spectres RMN^{13}C découplés du proton ont été enregistrés à 62.88 MHz sur l'appareil Brucker AC 250. La technique utilisée est l'Echo de spin par transformée de fourier (SEFT). Le tétraméthylsilane a été utilisé comme référence interne. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

Dans la description des spectres de RMN, nous avons utilisé les abréviations suivantes : **s** pour singulet, **ps** pour pseudo-singulet, **d** pour doublet, **t** pour triplet, **q** pour quadruplet, **m** pour multiplet, **dd** pour doublet dédoublé, **td** pour triplet dédoublé, et **qd** pour quadruplet dédoublé.

Les spectres infrarouge IR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer 881 sur des échantillons en film.

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'une loupe binoculaire.

Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées sur des plaques de silice (Kieselgel $60F_{254}$) et révélées au moyen de permanganate de potassium ou d'iode.

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil HEWLETT-PACKARD 5971A en impact électronique (tension d'ionisation : 70 eV). Le spectromètre est couplé à un appareil de chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire de type WCOT Fused Silica, phase stationnaire : CP-Sil CB, longueur : 25 mètres, diamètre interne : 0.25 mm, épaisseur de film : 0.12 µm).

Les indices de réfraction (n_D^{20}) ont été mesuré à 20°C sur un réfractomètre d'Abbe (modèle ASTM-NFT 60194) pour la raie D du sodium (589.3 nm). Les nombres d'Abbe (υ_D) ont été calculés à partir des mesures d'indice de réfraction aux longueurs d'ondes suivantes : 480 nm (F' du Cadnium), 546.1 nm (e du Mercure), 589.3 nm (D du Sodium), 643.8 nm (C' du Cadnium). υ_D se déduit par la formule :

$\upsilon_D = (n_D-1) / (n_{F'}-n_{C'})$

Les solvants ont été distillés avant utilisation :

- l'éther anhydre séché sur Na_2SO_4, distillé sur sodium et conservée sur sodium.
- le tétrahydrofurane anhydre distillé sur sodium en présence de benzophénone et conservé sur sodium.
- le diméthylsulfoxyde séché et distillé sur CaH_2 puis conservé sur tamis moléculaire 4 Angström.
- l'acétonitrile anhydre distillé sur P_2O_5 et conservé sur tamis moléculaire 4 Angström.
- le benzène et le toluène anhydre séchés sur $CaCl_2$, distillés et conservés sur sodium.
- l'acétone anhydre séchée sur $CaCl_2$, distillée sur $KMnO_4$, séchée sur K_2CO_3 et conservée sur tamis moléculaire 4 Angström.
- le chlorure de méthylène anhydre distillé sur P_2O_5 et conservé sur tamis moléculaire 4 Angström.
- le chlorure de méthylène et l'éther distillés sur P_2O_5.
- le méthanol et l'éthanol distillés sur magnésium.

Les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur gel de silice (Merck 60M 40-63 mm).

A- SYNTHESE D'ALCOOLS HETEROCYCLIQUES

I- Synthèse d'aminoalcools par réaction de cyclisation de Dieckmann

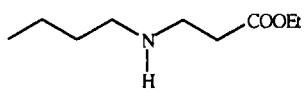
I-1. Synthèse de diesters azotés

I-1.1. Addition d'une amine sur l'acrylate d'éthyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit sous agitation 750 mmoles d'amine (éthylamine à 70% dans l'eau ou butylamine) en solution dans 100 ml d'éthanol à 95°. On additionne ensuite, goutte à goutte, l'acrylate d'éthyle à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité à 60°C pendant 2 heures, à l'issue desquelles le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite.

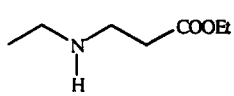
L'ester ainsi obtenu est purifié par distillation sous pression réduite.

1a : 3-(butylamino)-propionate d'éthyle



Rdt = 72%
Eb = 69°C / 2 mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.2 (q, J = 7.3Hz, 2H) ; 2.9 (m, 2H) ; 2.6 (m, 2H) ; 2.5 (m, 2H) ; 1.5 (ps, 1H) ; 1.4-1.0 (m, 7H) ; 0.9 (t, J = 7.3Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 172.8 (C=O) ; 60.2 (O-CH_2) ; 49.4 (CH_2) ; 45.0 (CH_2) ; 34.7 (CH_2) ; 32.1 (CH_2) ; 20.3 (CH_2) ; 14.1 (CH_3) ; 13.9 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 56 (12) ; 72 (8) ; 84 (100) ; 130 (82) ; 144 (2) ; 173 (4)

1b : 3-(éthylamino)-propionate d'éthyle



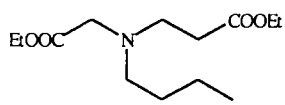
Rdt = 70%
Eb = 45°C / 0.6 mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.1 (q, J = 6.9Hz, 2H) ; 2.5-2.3 (m, 4H) ; 1.9 (t, 2H) ; 1.0 (m, 3H + 1H) ; 0.9 (t, J = 6.9Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 171.2 (C=O) ; 63.3 (O-CH_2) ; 42.2 (CH_2) ; 37.1 (CH_2) ; 38.5 (CH_2) ; 15.9 (CH_3) ; 13.3 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 56 (18) ; 58 (100) ; 84 (18) ; 98 (2) ; 116 (8) ; 130 (6) ; 145 (2)

I-1.2. Substitution nucléophile d'une amine sur le bromoacétate d'éthyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 46 mmoles du composé **1** et 51 mmoles de carbonate de potassium. On additionne ensuite, goutte à goutte, 46 mmoles de bromoacétate d'éthyle à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à 100°C.

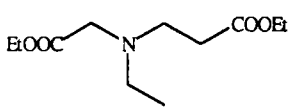
Après retour à température ambiante, le résidu est repris avec 100 ml d'éther et la phase organique est lavée avec 150 ml d'eau. La phase éthérée est séchée sur sulfate de sodium puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Les diesters ainsi obtenus sont purifiés par distillation sous pression réduite.

2a : N,N',N''-butyl, éthoxycarbonylméthyl, 2-(éthoxycarbonyl)éthylamine



Rdt = 67%
Eb = 125°C / 0.9 mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.0 (q, J = 7.3Hz, 2H) ; 4.0 (q, J = 7.2Hz, 2H) ; 3.4(s, 2H) ; 2.9 (t, 2H) ; 2.5 (t, 2H) ; 2.3 (t, 2H) ; 1.2-1.0 (m, 10H) ; 0.8 (t, J = 7.3Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 172.1 (C=O) ; 170.8 (C=O) ; 59.8 ($O-CH_2$) ; 59.7 ($O-CH_2$) ; 54.3 (CH_2) ; 53.1 (CH_2) ; 48.9 (CH_2) ; 32.9 (CH_2) ; 29.4 (CH_2) ; 19.9 (CH_2) ; 13.8 (CH_3) ; 13.8 (CH_3) ; 13.4 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 59 (10) ; 84 (20) ; 130 (14) ; 172 (35) ; 186 (100) ; 216 (22) ; 259 (3)

2b : N,N',N''-éthyl, éthoxycarbonylméthyl, 2-(éthoxycarbonyl)éthylamine



Rdt = 69%
Eb = 100°C / 1 mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.1 (m, 4H) ; 3.3 (s, 2H) ; 2.9 (t, 2H) ; 2.6 (q, 2H) ; 2.4 (t, 2H) ; 1.2 (m, 6H) ; 1.0 (t, J = 7.1Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 172.4 (C=O) ; 171.2 (C=O) ; 60.3 ($O-CH_2$) ; 60.2 ($O-CH_2$) ; 54.4 (CH_2) ; 48.5 (CH_2) ; 47.7 (CH_2) ; 32.7 (CH_2) ; 14.5 (CH_3) ; 14.1 (CH_3) ; 12.5 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 56 (9) ; 72 (10) ; 88 (8) ; 116 (4) ; 130 (8) ; 158 (100) ; 231 (4)

I-2. Réaction de cyclisation de Dieckmann

I-2.1. Préparation du 2-éthoxycarbonyl, N-éthyl-3-pyrrolidinone

I-2.1.1. Utilisation d'éthylate de sodium dans l'éthanol

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 64 mmoles d'éthylate de sodium sont préparées *in-situ* par ajout de 1,47g de sodium dans 200 ml d'éthanol absolu.

Après disparition du sodium, 58 mmoles de diesters sont additionnées goutte à goutte, puis le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 24 heures.

Le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite et le résidu est repris à l'acétate d'éthyle, puis lavé successivement avec 100 ml d'une solution glacée d'acide acétique à 50% et avec de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est éliminé sous pression réduite. Le β-cétoester **3b** ainsi obtenu sera utilisé brut dans la suite de notre synthèse.

I-2.1.2. Utilisation d'éthylate de sodium dans le xylène

Dans ce cas, le mode opératoire est identique, mais le diester est additionné dans 70 ml de xylène. La température de reflux est plus élevée.

I-2.1.3. Utilisation de méthylate de sodium dans un solvant inerte (éther, toluène ou xylène)

Dans un tricol, on met en suspension 0.1 mole (2éq.) de méthylate de sodium fraîchement préparée dans 70 ml d'éther anhydre. A température ambiante, on additionne goutte à goutte, 0.05 mole (1éq.) de diester dissout dans 20 ml d'éther anhydre, puis le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à reflux. On laisse revenir à température ambiante, et on verse le mélange réactionnel dans un mélange eau-glace-acide acétique.

La phase aqueuse est extraite avec 2 fois 60 ml d'éther. Les phases éthérées sont lavées successivement avec une solution diluée d'hydrogénocarbonate de sodium et de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, et concentrée sous pression réduite.

I-2.1.4. Entraînement azéotropique

Dans le cas d'un entraînement azéotropique, la base de type alcoolate est toujours utilisée à raison de deux équivalents par rapport au diester. Le montage précédemment décrit est complété par l'ajout d'un dean-stark qui permet la récupération de l'alcool formé au cours de la réaction par entraînement azéotropique. Le suivi de la réaction peut s'effectuer par mesure de l'indice de réfraction.

Le traitement de la réaction est identique à celui qui a été décrit ultérieurement.

I-2.1.5. Utilisation d'amidure de sodium dans l'éther

Dans un tricol, on introduit 0.1 mole (2éq.) d'amidure de sodium en poudre (à 90%) en suspension dans 60 ml d'éther anhydre sous atmosphère d'azote. On additionne alors goutte à goutte 0.05 mole (1éq.) de diester en solution dans 15 ml d'éther anhydre sur une période de 3 heures. On observe un dégagement d'ammoniac. On porte le mélange réactionnel à reflux pendant 24 heures.

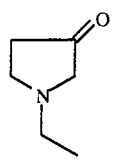
La solution est ensuite hydrolysée avec 10 ml d'acide acétique glacé. On extrait à l'éther puis la phase organique est lavée successivement avec une solution diluée de bicarbonate de sodium et avec de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et concentrée sous pression réduite.

I-3. Décarboxylation de β-cétoesters

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, on place 20 mmoles de β-cétoester en solution dans un minimum d'éthanol à 95°. A ceci, on ajoute 200 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1N et le mélange réactionnel est chauffé à 100°C pendant 24 heures sous vive agitation.

Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est repris à l'acétate d'éthyle et la phase organique est lavée successivement à l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée sous pression réduite. La cétone **4b** obtenue est utilisée, sans purification, pour la suite de la synthèse.

4b: N-éthyl-3-pyrrolidinone



rdt = 45%

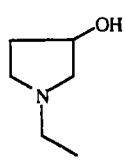
I-4. Réduction de cétone : utilisation de borohydrure de sodium

I-4.1. Préparation du N-éthyl-3-pyrrolidinol

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 130 mmoles de borohydrure de sodium dans 100 ml d'éthanol. On additionne, goutte à goutte, 30 mmoles du composé **4b** à température ambiante. Le mélange réactionnel est alors porté à reflux durant 2 heures, puis repris avec 100 ml d'acétate d'éthyle.

La phase organique est lavée avec une solution d'acide acétique à 50%, séchée sur sulfate de sodium, puis filtrée. Le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie sur gel de silice.

5b : N-éthyl-3-pyrrolidinol



Rdt = 55%
Eluant de purification : 80% acétate d'éthyle / 20% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.2 (m, 1H) ; 4.0 (ps, 1H) ; 2.8-2.1 (m, 6H) ; 2.0 (m, 2H) ; 1.0 (t, J = 7.3Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 70.5 (CH_2) ; 62.7 (CH-OH) ; 52.3 (CH_2) ; 49.9 (CH_2) ; 34.7 (CH_2) ; 13.5 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 43 (88) ; 71 (78) ; 100 (100)

II- Synthèse de thiacycloalcanols et de 1,3-dithiacycloalcanols par réaction de cyclisation de Dieckmann

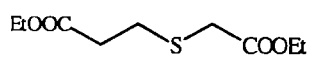
II-1. Synthèse des diesters

II-1.1. Diesters monosoufrés 6 : condensation d'un mercaptan sur un dérivé halogéné

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 1 mole de soude dans 400 ml d'éthanol à 95°. A une température de 50°C, on ajoute 0.9 mole de mercaptan et on maintient à 50°C durant 30 minutes. La solution est alors refroidie à température ambiante, afin d'additionner goutte à goutte 0.9 mole du dérivé halogéné. A la fin de l'addition, le mélange est porté à reflux pendant 12 heures.

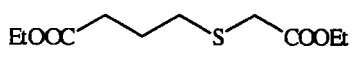
Le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le sel formé. Le filtrat est neutralisé avec une solution d'acide chlorhydrique 1N, puis la phase organique est reprise avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium puis concentrées sous pression réduite. Le produit ainsi obtenu est purifié par distillation sous pression réduite.

6a : diéthyl-3-thiahexane-1,6-dicarboxylate



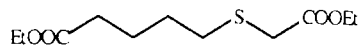
Rdt = 91%
Eb = 110°C / 8 mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.2 (q, J = 7.3Hz, 2H) ; 4.2 (q, J = 7.3Hz, 2H) ; 3.3 (s, 2H) ; 2.9 (t, J = 7.2Hz, 2H) ; 2.6 (t, J = 7.2Hz, 2H) ; 1.25 (t, J = 7.3Hz, 3H) ; 1.25 (t, J = 7.3Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 171.6 (C=O) ; 170.3 (C=O) ; 61.3 (O-CH_2) ; 60.7 (O-CH_2) ; 34.1 (CH_2) ; 33.3 (CH_2) ; 27.4 (CH_2) ; 14.1 (CH_3) ; 14.1 (CH_3)
GC / MS : m / z = 220 (43) ; 174 (100) ; 147 (73) ; 129 (49) ; 102 (72) ; 88 (40) ; 73 (38)

6b : diéthyl-3-thiaheptane-1,7-dicarboxylate



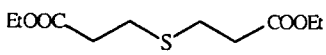
Rdt = 84 %
Eb = 130°C / 7 mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.15 (m, 4H) ; 3.2 (s, 2H) ; 2.7 (t, J = 7Hz, 2H) ; 2.5 (t, J = 7Hz, 2H) ; 1.9 (m, 2H) ; 1.2 (m, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 172.9 (C=O) ; 170.3 (C=O) ; 61.2 (O-CH_2) ; 60.3 (O-CH_2) ; 33.3 (CH_2) ; 32.8 (CH_2) ; 31.7 (CH_2) ; 23.9 (CH_2) ; 14.1 (CH_3) ; 14.0 (CH_3)
GC / MS : m / z = 234 (10) ; 188 (20) ; 161 (10) ; 147 (20) ; 115 (33) ; 101 (100) ; 87 (38) ; 73 (22)

6c : diéthyl-3-thiaoctane-1,8-dicarboxylate



Rdt = 88%
Eb = 160°C / 8 mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.06 (q, J = 7.36Hz, 2H) ; 4.03 (q, J = 7.25Hz, 2H) ; 3.11 (s, 2H) ; 2.55 (t, J = 6.98Hz, 2H) ; 2.22 (t, J = 7.22Hz, 2H) ; 1.59 (m, 4H) ; 1.19 (t, J = 7.56Hz, 3H) ; 1.17 (t, J = 7.38Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 173.2 (C=O) ; 170.4 (C=O) ; 61.2 (O-CH_2) ; 60.2 (O-CH_2) ; 33.8 (CH_2) ; 32.1 (CH_2) ; 31.5 (CH_2) ; 28.1 (CH_2) ; 24.0 (CH_2) ; 14.1 (CH_3) ; 13.9 (CH_3)

6d : diéthyl-3-thiaheptane-1,7-dicarboxylate



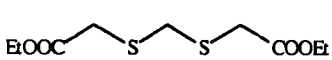
Rdt = 85%
Eb = 169°C / 17 mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.13 (q, J = 7Hz, 4H) ; 2.78 (t, J = 7Hz, 4H) ; 2.58 (t, J =7 Hz, 4H) ; 1.24 (t, J = 7Hz, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 171.8 (C=O) ; 60.6 (O-CH_2) ; 34.4 (CH_2) ; 34.3 (CH_2) ; 26.9 (CH_2) ; 26.6 (CH_2) ; 14.1 (CH_3)
GC / MS : 234 (48) ; 189 (22) ; 160 (84) ; 143 (100) ; 133 (32) ; 114 (48) ; 105 (32) ; 87 (50) ; 73 (42) ; 55 (64) ; 45 (32)

*II-1.2. Synthèse des diesters **10** comportant deux atomes de soufre*

Dans un tricol, muni d'un réfrigérant, on introduit 0.2 mole (2éq.) de mercaptoacétate d'éthyle dans 30 ml de toluène, et 1 ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange réactionnel est porté à une température de 80°C, puis on additionne goutte à goutte soit 0.1 mole de formaldéhyde en solution à 36% dans l'eau (stabilisé au méthanol) dans le cas de la préparation de **10a** , soit 0.1 mole d'acétone ou cyclohexanone dans le cas de **10b** et **10c**. A l'issue de cette addition, on porte le mélange réactionnel à 100°C pendant 4 heures. Puis l'agitation est maintenue pendant 12 heures à température ambiante.

Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris par du dichlorométhane, puis lavé successivement avec une solution d'hydroxyde de sodium à 5% et de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Les produits ainsi obtenus sont purifiés par distillation sous pression réduite.

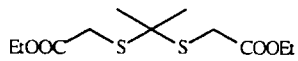
10a : diéthyl-3,5-dithiaheptane-1,7-dicarboxylate



Rdt = 76%
Eb = 126°C / 0.1 mmHg

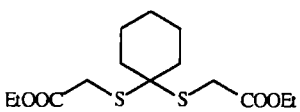
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.2 (q, J = 7Hz, 4H) ; 3.9 (s, 2H) ; 3.3 (s, 4H) ; 1.3 (t, J = 7Hz, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 170.0 (C=O) ; 61.4 (CH_2-O) ; 36.6 (CH_2) ; 31.6 (CH_2) ; 14.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 252 (20) ; 206 (26) ; 179 (20) ; 165 (54) ; 133 (27) ; 119 (100) ; 105 (60)

10b : **diéthyl 3,5-dithia(4,4-diméthyl)heptane-1,7-dicarboxylate**



Rdt = 78%
Eb = 131°C / 0.1 mmHg
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.1 (m, 4H) ; 3.4 (s, 4H) ; 1.61 (s, 6H) ; 1.3 (m, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 170.1 (C=O) ; 61.3 (CH_2-O) ; 46.1 (S-C-S) : 37.1 (CH_2) ; 31.8 (CH_3) ; 14.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 238 (62) ; 192 (80) ; 165 (48) ; 119 (65) ; 91 (20) ; 59 (100) ; 46 (31)

10c : **1,1-bis-(éthyl-3'-thiaéthane-1'-carboxylate)-cyclohéxyle**



Rdt = 96%
Eb = 165°C / 0.3 mmHg
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.08 (m, 4H) ; 3.32 (s, 4H) ; 1.78 (m, 4H) ; 1.53 (m, 4H) ; 1.37 (m, 2H) ; 1.20 (td, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 170.6 (C=O) ; 170.4 (C=O) ; 63.2 (S-C-S) ; 61.4 (O-CH_2) ; 61.3 (O-CH_2) ; 37.5 (CH_2) ; 37.4 (CH_2) ; 31.5 (CH_2) ; 31.2 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 23.3 (CH_2) ; 22.2 (CH_2) ; 14.0 (CH_3) ; 14.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 320 (2) ; 201 (100) ; 155 (42) ; 127 (52) ; 81 (58) ; 53 (9)

II-2. Cyclisation de Dieckmann des différents diesters 6 et 10

II-2.1. Utilisation de méthylate de sodium dans l'éther

Dans un tricol, on met en suspension 0.1 mole (2éq.) de méthylate de sodium fraîchement préparée dans 70 ml d'éther anhydre. A température ambiante, on additionne goutte à goutte, 0.05 mole (1éq.) de diester dissout dans 20 ml d'éther anhydre, puis le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à reflux. On laisse revenir à température ambiante, et on verse le mélange réactionnel dans un mélange eau-glace-acide acétique.

La phase aqueuse est extraite avec 2 fois 60 ml d'éther. Les phases éthérées sont lavées successivement avec une solution diluée d'hydrogénocarbonate de sodium et de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, et concentrée sous pression réduite. Les β-cétoesters ainsi obtenus sont utilisés bruts dans la suite de notre synthèse.

II-2.2. Utilisation de méthylate de sodium dans le toluène

Le mode opératoire est le même que celui qui est explicité précédemment, seule la température du reflux varie. Les rendements sont comparables.

II-2.3. Utilisation d'amidure de sodium dans l'éther

Dans un tricol, on introduit 0.1 mole (2éq.) d'amidure de sodium en poudre (à 90%) en suspension dans 60 ml d'éther anhydre sous atmosphère d'azote.
On additionne alors goutte à goutte 0.05 mole (1éq.) de diester en solution dans 15 ml d'éther anhydre sur une période de 3 heures. On observe un dégagement d'ammoniac. On porte le mélange réactionnel à reflux pendant 24 heures.

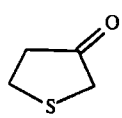
La solution est ensuite hydrolysée avec 10 ml d'acide acétique glacé. On extrait à l'éther puis la phase organique est lavée successivement avec une solution diluée de bicarbonate de sodium et avec de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Les rendements sont comparables à ceux obtenus avec le méthylate de sodium.

II-3. Décarboxylation de β-cétoesters en milieu acide

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, on introduit 0.05 mole de β-cétoester et 120 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1N. On porte le mélange réactionnel à 100°C pendant au moins 20 heures. Le mélange réactionnel est repris avec 100 ml d'acétate d'éthyle. La phase aqueuse est neutralisée avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à pH 5. La phase organique sera ensuite lavée successivement avec de l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée sous pression réduite. Les 1,3-dithiacycloalcan-3-ones ainsi obtenues sont purifiées par chromatographie sur gel de silice.

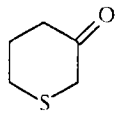
La décarboxylation peut être réalisée en milieu acide sulfurique 6N dans les mêmes conditions opératoires avec des résultats comparables.

8a : tétrahydrothiophen-3-one



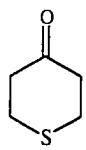
Rdt = 36% concerne les deux étapes précédentes
Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle / 97% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.2 (s, 2H) ; 3.0 (t, J = 7.1Hz, 2H) ; 2.6 (t, J = 7.1Hz, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 212.9 (C=O) ; 39.2 (CH_2) ; 37.4 (CH_2) ; 25.9 (CH_2)
GC / MS : trop volatil

8b : thiacyclohexan-3-one



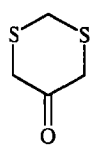
Rdt = 32% concerne les deux étapes précédentes
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.2 (s, 2H) ; 2.8 (m, 2H) ; 2.5 (m, 4H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 203.7 (C=O) ; 41.5 (CH_2) ; 38.3 (CH_2) ; 33.2 (CH_2) ; 28.2 (CH_2)
GC / MS : m / z = 116 (100) ; 60 (60) ; 46 (38)

8d : thiacyclohexan-4-one



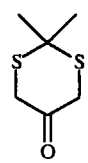
Rdt = 30% concerne les deux étapes précédentes
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 2.87 (t, J = 6Hz, 4H) ; 2.59 (t, J = 6Hz, 4H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 208.0 (C=O) ; 43.7 (CH_2) ; 29.7 (CH_2)
GC / MS : m / z = 116 (100) ; 88 (51) ; 60 (35) ; 46 (19)

12a : 1,3-dithiacyclohexan-5-one



Rdt = 79% concerne les deux étapes précédentes
F = 101°C
Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle / 90% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.9 (s, 2H) ; 3.5 (s, 4H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 201.1 (C=O) ; 38.0 (S-CH_2-S) ; 29.8 (CH_2-CO-CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 134 (100) ; 60 (44) ; 45 (44)

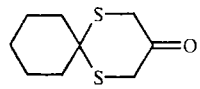
12b : 2-diméthyl-1,3-dithiacyclohexan-5-one



Rdt = 68% concerne les deux étapes précédentes
Eluant de purification : 9% acétate d'éthyle / 91% éther de pétrole

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.42 (s, 4H) ; 1.75 (s, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 202.3 (C=O) ; 48.9 (S-C-S) ; 36.1 (CH_2) ; 36.1 (CH_2) ; 31.8 (CH_3) ; 29.7 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 162 (89) ; 129 (18) ; 74 (90) ; 59 (100)

12c : **1,5-dithiaspiro [5,5] undecan-3-one**



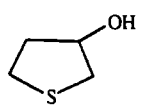
Rdt = 88% concerne les deux étapes précédentes
Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle / 90% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.47 (s, 4H) ; 2.04-1.5 (m, 10H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 206.3 (C=O) ; 54.8 (S-C-S) ; 40.0 (CH_2) ; 35.4 (CH_2) ; 24.9 (CH_2) ; 23.0 (CH_2) ; 23.0 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 202 (100) ; 169 (25) ; 159 (28) ; 137 (21) ; 127 (28) ; 114 (55) ; 93 (30) ; 81 (80) ; 71 (28) ; 58 (18) ; 53 (18)

II-4. Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on introduit 0.05 mole (1 éq.) d'hydrure de lithium et d'aluminium en suspension dans 20 ml de tétrahydrofurane sous atmosphère d'azote. On ajoute alors goutte à goutte 0.05 mole (1éq.) de cétone dans 10 ml de tétrahydrofurane à température ambiante. Après addition, on porte la solution à reflux pendant 12 heures, puis on laisse la solution revenir à température ambiante.

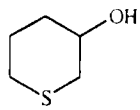
Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C pour être hydrolysé avec 20 ml d'eau . La solution est alors versée dans 60 ml d'une solution d'acide sulfurique à 10%. La phase organique est séparée, et la phase aqueuse est extraite avec 3 fois 60 ml d'éther. Les phases éthérées combinées sont lavées successivement avec 50 ml d'eau et 50 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous pression réduite.

9a : **tétrahydrothiophen-3-ol**



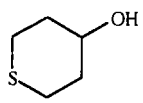
Rdt = 56%
Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle / 90% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.75 (m, 1H) ; 2.9-2.7 (m, 4H) ; 2.25 (s large, 1H) ; 1.9 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 74.5 (C-OH) ; 39.7 (CH_2) ; 38.1 (CH_2) ; 28.1 (CH_2)
IR (film) : 3382 (OH) ; 2930 (C-H) cm^{-1}
GC / MS : m / z = 104 (100) ; 85 (20) ; 76 (30) ; 60 (40) ; 48 (49)

9b : thiacyclohexan-3-ol



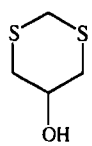
Rdt = 79%
Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle / 90% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.9 (m, 1H) ; 2.8 (m, 2H) ; 2.7 (m, 2H) ; 2.0 (m, 2H) ; 2.0 (s large, 1H) ; 1.9 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 66.6 (C-OH) ; 35.6 (CH_2) ; 34.0 (CH_2) ; 27.8 (CH_2) ; 25.5 (CH_2)
IR (film) : 3390 (OH) ; 2920 (C-H) cm^{-1}
GC / MS : m / z = 118 (100) ; 100 (10) ; 85 (32) ; 74 (32) ; 61 (63) ; 46 (32)

9d : thiacyclohexan-4-ol



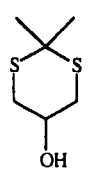
Rdt = 77%
Eluant de purification : 15% acétate d'éthyle / 85% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : inexploitable
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 68.5 (C-OH) ; 35.9 (CH_2) ; 26.4 (CH_2)
GC / MS : m / z = 118 (100) ; 85 (94) ; 60 (35) ; 46 (19)

13a : 1,3-dithiacyclohexan-5-ol



Rdt = 53%
Eluant de purification : 20% acétate d'éthyle / 80% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : inexploitable
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 59.4 (C-OH) ; 36.4 (S-CH_2-S) ; 30.6 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 136 (100) ; 118 (12) ; 103 (26) ; 61 (34) ; 45 (38)

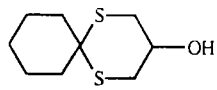
13b : 2-diméthyl-1,3-dithiacyclohexan-5-ol



Rdt = 54%
Eluant de purification : 15% acétate d'éthyle / 85% éther de pétrole

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.82 (m, 1H) ; 3.06 (m, 2H) ; 2.62 (m, 2H) ; 1.89 (s large, 1H) ; 1.62 (s, 3H) ; 1.45 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 59.0 (C-OH) ; 46.3 (S-C-S) ; 29.8 (CH_2) ; 29.9 (CH_2) ; 30.2 (CH_3) ; 28.9 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 164 (69) ; 106 (28) ; 74 (100) ; 59 (81)

13c : 1,5-dithiaspiro [5,5] undecan-3-ol



Rdt = 78%
Eluant de purification : 15% acétate d'éthyle / 85% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.86 (m, 1H) ; 3.17 (m, 2H) ; 2.74 (m, 2H) ; 2.01 (s large, 1H) ; 2.10 (m, 2H) ; 1.93 (m, 2H) ; 1.69 (m, 4H) ; 1.52 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 58.3 (H-C-OH) ; 49.8 (S-C-S) ; 38.4 (CH_2) ; 35.4 (CH_2) ; 32.8 (CH_2) ; 25.7 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 22.7 (CH_2) ; 21.4 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 204 (66) ; 161 (34) ; 114 (100) ; 81 (71) ; 58 (8)

III- Synthèse d'un alcool hétérocyclique polyazoté et de dithiacycloalcanols par condensation intermoléculaire

III-1. Préparation d'un cycle diazoté

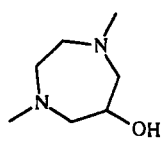
III-1.1. Préparation 1,4-bis(méthyl)-hexahydro-6-hydroxy-1H-1,4-diazépine ***14***

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition, on place 57 mmoles de composé diaminé la N,N'-diméthyléthylène diamine et 114 mmoles de méthylate de sodium dans 60 ml de méthanol. A cette solution, on ajoute lentement à température ambiante, 57 mmoles de 1,3-dichloropropan-2-ol en solution dans 50 ml d'éther. La réaction est laissée sous vive agitation durant 2 heures, puis le mélange réactionnel est filtré.

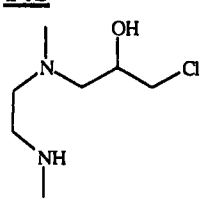
Le solvant est évaporé sous pression réduite.

On obtient un mélange de deux produits : l'un est le produit de cyclisation **14a**, l'autre est un produit de non cyclisation **14b** et ils sont obtenus dans une proportion de 30 / 70.

14a : 1,4-diméthyl-hexahydro-6-hydroxy-1H-1,4-diazépine



14b



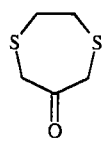
III-2. Synthèse de 1,4 et 1,5-dithiacycloalcanols

III-2.1. Condensation de la dichloroacétone sur un dimercaptan

0.1 mole (2éq.) de méthylate de sodium fraîchement préparé est dissoute dans 20 ml de méthanol anhydre sous agitation, puis on additionne à température ambiante 0.05 mole (1éq.) du dimercaptan. Parallèlement, on prépare une solution de 0.05 mole (1éq.) de 1,3-dichloroacétone dissoute dans environ 25 ml d'éther anhydre. Dans un tricol, on additionne simultanément ces deux solutions sous agitation, à température ambiante et sous atmosphère d'azote sur une période de 4 heures environ.

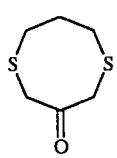
A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est versé dans un mélange eau-glace-éther contenant 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10%. La phase aqueuse est extraite avec 3 fois 40 ml d'éther. Le précipité blanc de polymère est décanté. Les phases organiques sont combinées, séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous pression réduite.

15a : 1,4-dithiacycloheptan-6-one



Rdt = 64%
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% d'éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.7 (s, 4H) ; 3.1 (s, 4H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 204.8 (C=O) ; 40.6 (CH_2) ; 38.3 (CH_2)
GC / MS : m /z (%) = 148 (100) ; 106 (22) ; 105 (21) ; 92 (10) ; 78 (13) ; 60 (26) ; 46 (43)

15b : 1,5-dithiacyclooctan-7-one

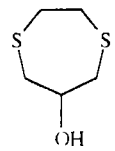


Rdt = 31%
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% d'éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : inexploitable
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 204.2 (C=O) ; 37.5 (CH_2) ; 32.4 (CH_2) ; 31.6 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 162 (100) ; 120 (15) ; 106 (28) ; 87 (8) ; 73 (15) ; 60 (14) ; 45 (17)

III-2.2. Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium

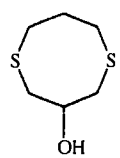
Se repporter au mode opératoire décrit au paragraphe A-II-4.

16a : 1,4-dithiacycloheptan-6-ol



Rdt = 43%
F = 65°C
Eluant de purification : 15% acétate d'éthyle / 85% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.2 (m, 1H) ; 3.1 (m, 2H) ; 2.9 (m, 6H) ; 2.4 (s large, 1H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 71.4 (CH-O) ; 39.7 (CH_2) ; 37.6 (CH_2)
GC / MS : m / z = 150 (100) ; 132 (33) ; 122(10) ;104 (30) ;75 (34) ; 60 (37) ; 45 (29)

16b : 1,5-dithiacyclooctan-7-ol



Rdt = 30%
Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle / 90% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.95 (m, 1H) ; 3.1-2.5 (m, 10H) ; 2.31 (s large, 1H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 70.0 (CH-O) ; 36.1 (CH_2) ; 31.8 (CH_2) ; 30.1 (CH_2)
GC / MS : m /z = 164 (15) ; 119 (100) ; 106 (5) ; 87 (7) ; 45 (12)

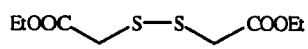
IV- Préparation de cycles soufrés comportant la fonction disulfurée S-S

IV-1. Réaction d'oxydation du soufre : préparation de disulfures

Dans un tricol munit d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 15.5 g (0.12 moles) de mercaptoacétate d'éthyle et 64 ml de diméthylsulfoxyde sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est placé sous agitation et à une température de 80°C pendant 12 heures.

Le mélange réactionnel est refroidit, puis repris au dichlorométhane et lavé plusieurs fois à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée sous pression réduite.

17 : éthyl-2-(((ethoxycarbonyl)méthyl)disulfide)acétate



Rdt = 97%
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.18 (q, J = 7.3 Hz, 4H) ; 3.5 (s, 4H) ; 1.29 (t, J = 7.3Hz, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 169.3 (C=O) ; 61.6 (CH_2) ; 41.3 (S-CH_2-CO) ; 14.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 238 (79) ; 192 (100) ; 165 (78) ; 119 (100) ; 79 (38) ; 59 (96) ; 46 (30)

IV-2. Préparation du 1,2-dithiacyclopentan-4-ol et du 1,2-dithiacyclohexan-2-ol

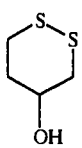
Dans un tricol muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on dissout 1/4 de mole de Na_2S, $9H_2O$, dans 100 ml d'eau en portant cette solution à 40°C. On ajoute alors 3 pastilles de soude, puis du soufre, de manière à obtenir le système Na_2S_2 désiré (8g, 1/4 mole pour n = 2).On laisse revenir à température ambiante, puis on ajoute 1/4 mole de dérivé dibromé dans 100 ml de dichlorométhane. Le tétrabutylammonium hydrogénosulfate (catalyseur de transfert de phase) est alors additionné (5% en mole par rapport au dérivé halogéné). Cette solution est portée à reflux pendant 1heure sous agitation puis on laisse revenir à température ambiante pendant 1 heure.

La phase organique est reprise avec du dichlorométhane, puis lavée à l'eau, et enfin séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite. Le cycle ainsi obtenu sera purifié par chromatographie sur gel de silice.

<u>18a</u> : 1,2-dithiacyclopentan-4-ol

Rdt = 76%
Eluant de purification : 20% acétate d'éthyle / 80% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.02 (m, 1H) ; 3.5 (m, 4H) ; 2.9 (s large, 1H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 69.9 (CH-O) ; 35.6 (CH_2) ; 35.6 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 123 (100) ; 93 (12) ; 57 (3)

<u>18b</u> :1,2-dithiacyclohexan-4-ol



Rdt = 95%
Eluant de purification : 20% acétate d'éthyle / 80% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.7 (m, 1H) ; 2.89-2.56 (m, 4H) ; 2.46 (s large, 1H) ; 1.25 (d, J = 7Hz, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 74.4 (CH-O) ; 39.9 (CH_2) ; 37.9 (CH_2) ; 28.0 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 136 (100) ; 71 (68) ; 57 (25)

V- Hydroxyalkylation du 1,3-dithiane

V-1. Synthèse du 1,3-dithiane <u>19</u>

Dans un tricol, muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on introduit 36 ml de BF_3 étherate, 72 ml d'acide acétique glacial dans 120 ml de chloroforme.

Le mélange réactionnel est porté à reflux, puis on y additionne, goutte à goutte : 30 ml (0.3 mole) de 1,3-propanedithiol, 29 ml de diméthoxyméthane (0.33 mole) en solution dans 450 ml de chloroforme. L'addition s'effectue lentement sur une période de 8 heures. On laisse remonter à température ambiante, puis le mélange réactionnel est lavé successivement avec 4 fois 80 ml d'eau, 2 fois 120 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium à 10% et à nouveau avec 2 fois 80 ml d'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis est évaporée sous pression réduite.

Le résidu solide est repris avec 60 ml de méthanol et chauffé au point d'ébullition du méthanol. On effectue une filtration à chaud, on laisse remonter à température ambiante et enfin, on garde cette solution à -20°C pendant 1 nuit. Les cristaux blancs de 1,3-dithiane sont récupérés par filtration et séchés.

19 : 1,3-dithiane

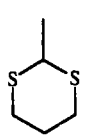
Rdt = 74%
F = 55°C
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.75 (s, 2H) ; 2.79 (td, J = 5.4Hz, 4H) ; 2.04 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 31.8 (S-CH_2-S) ; 29.7 (CH_2-S) ; 29.7 (S-CH_2) ; 26.4 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 120 (100) ; 74 (54) ; 45 (62)

V-2. Préparation du 2-méthyl-1,3-dithiane 21a et du 2-éthyl-1,3-dithiane 21b

Dans un tricol, on introduit 5g. (46.2 mmoles) de 1,3-propanedithiol et 46.2 mmoles d'aldéhyde (acéthaldéhyde ou propionaldéhyde) dans 60 ml de chloroforme. Cette solution est agitée pendant 1 heure à une température de -20°C. Ensuite, on additionne lentement 46.2 mmoles de BF_3 étherate, et on laisse remonter à température ambiante sur une période de 15 heures.

Le mélange réactionnel est lavé 3 fois à l'eau, puis avec une solution d'hydroxyde de potassium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, puis concentrée sous pression réduite. Les 1,3-dithianes alkylés ainsi obtenus sont purifiés par distillation sous pression réduite ou par chromatographie sur gel de silice.

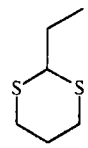
21a : 2-méthyl-1,3-dithiane



Rdt = 65%
Eb = 84°C / 17 mmHg
Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle / 97% éther de pétrole

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.1 (q, J = 7Hz, 1H) ; 2.98-2.67 (m, 4H) ; 2.16-2.02 (m, 1H) ; 1.8-1.75 (m, 1H) ; 1.47 (d, J = 7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 41.9 (S-C-S) ; 30.5 (CH_2-S) ; 25.1 (CH_2) ; 21.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 134 (100) ; 119 (54) ; 87 (18) ; 74 (58) ; 45 (40)

21b : 2-éthyl-1,3-dithiane



Rdt = 71%
Eb = 91°C / 10 mmHg
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.96 (t, J = 7Hz, 1H) ; 2.82 (m, 4H) ; 2.15-2.02 (m, 1H) ; 1.94-1.71 (m, 3H) ; 1.04 (t, J = 7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 49.1 (S-CH-S) ; 30.2 (CH_2-S) ; 28.6 ($CH_{2dithiane}$) ; 25.9 (CH_2) ; 11.4 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 148 (68) ; 119 (100) ; 74 (28) ; 45 (28)

V-3. Réaction d'addition d'un électrophile sur le 1,3-dithiane et sur les dérivés alkylés du 1,3-dithiane

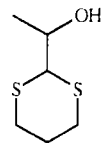
Dans un tricol, et sous atmosphère d'azote, on introduit 5g. (41.6 mmoles) de 1,3-dithiane en solution dans 80 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -40°C. A cette température, on additionne goutte à goutte 27.3 ml (43.68 mmoles, 1.05 éq.) de n-butyllithium (1.6 M en solution dans l'hexane). Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 2 heures à une température comprise entre -20 et -40°C (temps nécessaire à la formation de l'anion du 1,3-dithiane). A l'issue de cette période, on refroidit à -78°C pour additionner lentement 1.1 éq. d'électrophile (aldéhyde ou époxyde) en solution dans un minimum de tétrahydrofurane.

- dans le cas d'un aldéhyde la réaction est instantanée.
- dans le cas d'un époxyde la réaction sera suivie par chromatographie sur couche mince.

Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est hydrolysé lentement à froid avec de l'eau. La phase aqueuse est extraite 3 fois avec du chloroforme. Les phases organiques sont combinées, lavées 3 fois avec de l'eau, puis avec une solution saturée en chlorure de sodium. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Les produits ainsi obtenus sont pour la plupart purifiés par chromatographie sur gel de silice. Les autres sont utilisés bruts dans la suite de la synthèse.

Electrophile : acétaldéhyde

20a : 2-(1'-hydroxyéthyl-1') 1,3-dithiane



Rdt = 96%

Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle / 90% éther de pétrole

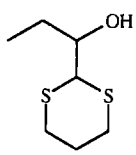
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.03 (m, 1H) ; 3.77 (d, J = 6.9Hz, 1H) ; 2.91-2.73 (m, 4H) ; 2.01 (m, 1H) ; 2.01-1.96 (m, 2H) ; 1.35 (d, J = 6.1Hz, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 68.0 (CH-OH) ; 53.1 (S-CH-S) ; 27.9 ($S-CH_2$) ; 27.5 (CH_2-S) ; 25.4 (CH_2) ; 20.2 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 164 (15) ; 119 (100) ; 75 (8) ; 59 (5) ; 45 (19)

Electrophile : propionaldéhyde

20b : 2-(1'-hydroxypropyl-1') 1,3-dithiane



Rdt = 98%

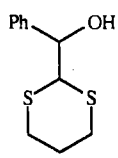
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : inexploitable

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 67.9 (CH-OH) ; 52.2 (S-CH-S) ; 28.9 ($S-CH_2$) ; 27.0 (CH_2-S) ; 24.8 (CH_2) ; 24.2 (CH_2) ; 9.6 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 178 (25) ; 160 (9) ; 119 (100) ; 59 (18)

Electrophile : benzaldéhyde

20c : 2-(hydroxyphénylméthyl) 1,3-dithiane



Rdt = 88%

F = 73°C

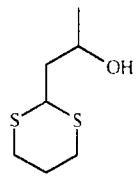
Eluant de purification : 12% acétate d'éthyle / 88% éther de pétrole

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.4 (m, 5H) ; 4.91 (m, 1H) ; 4.01 (d, J = 7Hz, 1H) ; 3.1 (ps, 1H) ; 2.97-2.92 (m, 2H) ; 2.90-2.88 (m, 2H) ; 1.83 (m, 2H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 140.1 (C_{aro}) ; 129.7 (CH_{aro}) ; 128.9 (CH_{aro}) ; 128.3 (CH_{aro}) ; 128.2 (CH_{aro}) ; 126.9 (CH_{aro}) ; 74.6 (CH-OH) ; 52.7 (S-CH-S) ; 27.5 ($S-CH_2$) ; 25.5 (CH_2-S) ; 25.2 (CH_2)

Electrophile : oxyde de propylène

20d : 2-(2'-hydroxypropyl-1') 1,3-dithiane



Rdt = 72%

Eluant de purification : 11% acétate d'éthyle / 89% éther de pétrole

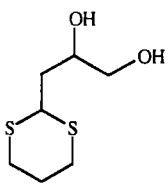
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.26 (m, 1H) ; 3.75 (m, 1H) ; 3.6-3.1 (m, 4H) ; 2.85 (t, J = 6Hz, 1H) ; 2.11-1.96 (m, 2H) ; 1.90-1.83 (m, 2H) ; 1.24 (m, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 64.8 (H-C-O) ; 44.2 (S-CH-S) ; 44.1 (CH_2) ; 30.2 (CH_2) ; 29.9 (CH_2) ; 29.8 (CH_2) ; 25.7 (CH_2) ; 23.4 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 178 (72) ; 145 (50) ; 119 (69) ; 85 (15) ; 74 (40) ; 45 (100)

Electrophile : glycidol

20e : 2-(2',3'-dihydroxypropyl-1') 1,3-dithiane



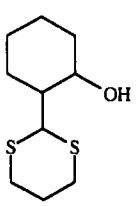
Rdt = 50%

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.15 (m, 1H) ; 3.9 (m, 1H) ; 3.8 (m, 1H) ; 3.7 (d, 2H) ; 3.6-3.3 (m, 4H) ; 2.9-2.8 (m, 2H) ; 2.72 (t, 1H) ; 1.9 (m, 2H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 69.0 (CH-OH) ; 66.7 (CH_2-OH) ; 43.9 (S-CH-S) ; 32.2 (CH_2) ; 30.2 (CH_2) ; 26.8 (CH_2)

Electrophile : oxyde de cyclohexène

20f : 2-(2'-hydroxycyclohexyl-1') 1,3-dithiane



Rdt = 91%

F = 100°C

Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle / 90% éther de pétrole

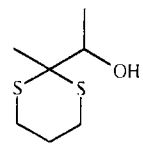
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : inexploitable

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 70.7 (H-C-O) ; 51.4 (S-CH-S) ; 50.5 ($C\text{-}H_{cyclohex}$) ; 31.2 (CH_2) ; 29.8 (CH_2) ; 27.6 (CH_2) ; 27.1 (CH_2) ; 25.4 (CH_2) 24.3 (CH_2)

GC / MS : m / z (%) = 218 (22) ; 132 (5) ; 119 (100) ; 73 (11) ; 41 (15)

Electrophile : acétaldéhyde

22a : 2-méthyl, 2-(1'-hydroxyéthyl-1') 1,3-dithiane



Rdt = 82%

Eluant de purification : 9% acétate d'éthyle / 81% éther de pétrole

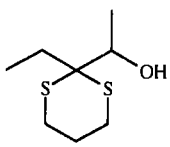
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.22 (q, J = 6.5Hz, 1H) ; 3.78 (m, 1H) ; 3.1-2.8 (m, 4H) ; 2.61-2.56 (m, 2H) ; 1.38 (s, 3H) ; 1.32 (d, J = 6.5Hz, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 68.0 (H-C-O) ; 53.7 (S-C-S) ; 25.5 (CH_2) ; 24.2 (CH_2) ; 15.6 (CH_3) ; 14.0 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 178 (8) ; 133 (100) ; 105 (2) ; 59 (22) ; 45 (9)

Electrophile acétaldéhyde

22b : 2-éthyl, 2-(1'-hydroxyéthyl-1') 1,3-dithiane



Rdt = 78%

Eluant de purification : 9% acétate d'éthyle / 91% éther de pétrole

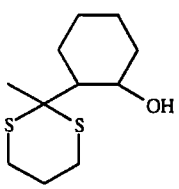
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.23 (q, J = 7Hz, 1H) ; 3.71 (m, 1H) ; 2.98-2.81 (m, 4H) ; 2.15-2.02 (m, 1H) ; 1.95-1.6 (m, 3H) ; 1.33 (d, J = 7Hz, 3H) ; 1.07 (t, J = 7Hz, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 67.8 (H-C-O) ; 59.5 (S-C-S) ; 26.7 (CH_2) ; 25.1 (CH_2) ; 24.4 (CH_2) ; 15.6 (CH_3) ; 9.1 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 192 (4) ; 147 (100) ; 106 (4) ; 73 (23) ; 45 (15)

Electrophile : oxyde de cyclohexène

22c : 2-méthyl, 2-(2'-hydroxycyclohexyl-1') 1,3-dithiane



Rdt = 89%

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : inexploitable

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 72.4 (CHO) ; 51.8 (S-C-S) ; 50.3 ($CH_{cyclohexène}$) ; 30.5 (CH_2) ; 27.7 (CH_2) ; 26.5 (CH_2) ; 26.2 (CH_2) ; 25.1 (CH_2) ; 24.3 (CH_2) ; 21.1 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 232 (10) ; 207 (9) ; 133 (100) ; 107 (8) ; 59 (21) ; 41 (19)

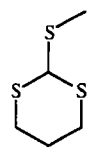
V-4. Synthèse du 2-méthylthio-1,3-dithiane par addition d'un disulfure sur l'anion lithié du 1,3 dithiane

Dans un tricol, et sous atmosphère d'azote, on introduit 5g. (41.6 mmoles) de 1,3-dithiane en solution dans 80 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -40°C. A cette température on additionne goutte à goutte au mélange 27.3 ml (43.68 mmoles, 1.05 éq.) de n-butyllithium (1.6 M en solution dans l'hexane). Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 2 heures à une température comprise entre -20 et -40°C. A l'issue de cette période, on refroidit à -78°C pour additionner lentement le disulfure en solution dans un minimum de tétrahydrofurane. Puis on laisse lentement remonter la température à 20°C durant la nuit, toujours sous atmosphère d'azote.

Le mélange réactionnel est hydrolysé lentement à froid avec de l'eau. La phase aqueuse est extraite 2 fois avec du dichlorométhane.

Les phases organiques sont combinées, puis lavées avec une solution de soude à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

23 : 2-méthylthio-1,3-dithiane



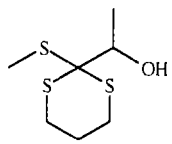
Rdt brut = 92%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.81 (s, 1H) ; 3.25 (m, 2H) ; 3.01 (t, J = 7Hz, 2H) ; 2.83 (t, J = 7Hz, 2H) ; 2.23 (d, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 48.0 (S-CH-S) ; 29.2 (CH_2) ; 25.5 (CH_2) ; 23.5 (CH_2) ; 16.7 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 232 (10) ; 231 (60) ; 165 (16) ; 161 (12) ; 119 (10) ; 69 (100) ; 41 (42)

V-5. Addition d'un électrophile sur le 2-méthylthio-1,3-dithiane

Dans un tricol, on introduit sous atmosphère d'azote et sous agitation, 6g (36 mmoles) de 2-méthylthio-1,3-dithiane dans 80 ml de tétrahydrofurane. Sous agitation, le mélange est refroidi à -78°C, puis on additionne lentement 1.1 éq. de n-butyllithium (la réaction est très exothermique). Cette température (-78°C) est maintenue pendant 15 minutes, puis on additionne lentement 1.1 éq. d'électrophile. On laisse ensuite la température remonter à 20°C sur une période d'1 heure.

Le mélange réactionnel sera hydrolysé lentement avec de l'eau. La phase aqueuse est extraite 2 fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont combinées, puis lavées avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

24 : 2-méthylthio , 2-(1'-hydroxyéthyl-1') 1,3-dithiane



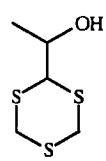
Rdt = 88%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.77 (m, 1H) ; 3.69 (s large, 1H) ; 3.3-2.5 (m, 6H) ; 2.09 (s, 3H) ; 1.44 (d, J = 6.3Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 71.7 (CH-OH) ; 69.5 (S-C-S) ; 31.8 (CH_2) ; 29.8 (CH_2) ; 24.9 (CH_2) ; 17.3 (CH_3) ; 15.5 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 192 (2) ; 165 (2) ; 118 (14) ; 74 (32) ; 45 (52)

VI- Réaction d'α-hydroxyalkylation du 1,3,5-trithiane

Dans un tricol, et sous atmosphère d'azote, on introduit 5 g. (36 mmoles) de 1,3,5-trithiane en solution dans 70 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -30°C. A cette température on additionne lentement au mélange, 1.05 éq. de n-butyllithium (1.6 M en solution dans l'hexane). Cette étape est exothermique et le mélange réactionnel prend une coloration jaune. La température est maintenue entre -25 et -15°C pendant 2 heures et demi. A l'issue de cette période, le 1,3,5-trithiane doit être entièrement dissout. Enfin, le mélange réactionnel est refroidi à -70°C, puis l'acétaldéhyde en solution dans le tétrahydrofurane est additionné, goutte à goutte, à l'aide d'une seringue. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 nuit à une température comprise entre 0 et 25°C.

L'agitation est maintenue encore pendant 1 heure à température ambiante et le mélange réactionnel est versé dans un mélange H_2O / CCl_4. La phase aqueuse est extraite 3 fois avec du tétrachlorure de carbone. On rassemble les phases organiques, et le 1,3,5-trithiane en suspension est filtré. La phase organique est lavée 3 fois avec de l'eau puis séchée sur sulfate de sodium, filtrée et concentrée sous pression réduite.

25 : 2-(1'-hydroxyéthyl-1') 1,3,5-trithiane



Rdt = 62%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.20 (m, 1H) ; 4.19 (m, 1H) ; 4.17-4.05 (m, 1H) ; 2.59 (d, J = 4.1Hz; 1H) ; 1.34 (d, J = 5.1Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 69.3 (H-C-OH) ; 52.1 (S-CH-S) ; 35.1 (S-CH_2-S) ; 34.9 (S-CH_2-S) ; 19.8 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 182 (21) ; 138 (100) ; 91 (28) ; 73 (9) ; 61 (20) ; 45 (41)

B- PREPARATION DE DI(ALKYLTHIO)METHANE ET DE TRIS(ALKYLTHIO) METHANE α-HYDROXYALKYLES

I- Synthèse de di(alkylthio)methanes symétriques

I-1. Synthèse de di(alkylthio)méthane par réaction d'addition d'un mercaptan sur le formaldéhyde

Dans un tricol équipé d'un réfrigérant, on introduit 0.2 mole de benzylmercaptan (2éq.) dans 30 ml de toluène et 1 ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange réactionnel est porté à une température de 80°C, puis on y additionne, goutte à goutte, 0.1 mole de formaldéhyde en solution à 36% dans l'eau. A l'issue de cette étape, on porte la solution à 100°C pendant 12 heures.

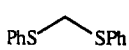
Le mélange réactionnel est concenté sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris avec du dichlorométhane, lavé successivement avec une solution d'hydroxyde de sodium à 5% et de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, puis concentrée sous pression réduite.

I-2. Synthèse de di(alkylthio)méthanes par réaction d'addition du thiol sur le dichlorométhane (catalyse par transfert de phase)

Dans un tricol, on introduit 90 mmoles de benzènethiol et 99 mmoles (1.1 éq.) de soude en solution dans 150 ml d'eau. Le mélange réactionnel est agité à une température de 60°C afin de dissoudre complétement la soude. On laisse la température redescendre à 30°C avant d'ajouter au mélange 150 ml de dichlorométhane ainsi qu'une pointe de spatule de tétrabutylammonium hydrogénosulfate. On porte à reflux durant 2 heures.

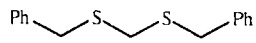
Enfin le mélange réactionnel est lavé à l'eau, puis avec une solution de soude à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, et le solvant est évaporé sous pression réduite. Les produits ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

<u>26b</u> : di(phénylthio)méthane



Rdt = 96%
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.35 (m, 10H) ; 4.36 (s, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 134.9 (C_{aro}) ; 130.6 (CH_{aro}) ; 128.9 (CH_{aro}) ; 127.0 (CH_{aro}) ; 40.5 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 232 (20) ; 123 (100) ; 109 (11) ; 77 (18) ; 45 (42)

26c : di(benzylthio)méthane



Rdt brut = 80%
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.33 (m, 10H) ; 3.87 (ps, 4H) ; 3.39 (ps, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 137.5 (C_{aro}) ; 129.0 (CH_{aro}) ; 128.4 (CH_{aro}) ; 126.9 (CH_{aro}) ; 34.2 ($S-CH_2-S$) ; 33.2 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 260 (14) ; 169 (4) ; 136 (72) ; 92 (12) ; 91 (100) ; 45 (6)

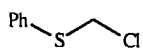
II- Synthèse d'un di(alkylthio)méthane dissymétrique : l'éthylthio, phénylthiométhane

II-1. Synthèse de composés thiochlorométhylés

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole de polyoxyméthylène $(CH_2O)n$ dans 75 ml de toluène. Après quelques minutes d'agitation, on ajoute rapidement 37.5 ml d'acide chlorhydrique concentré, puis on porte le mélange réactionnel à une température de 30°C pendant 10 minutes. On additionne ensuite goutte à goutte 0.1 mole de benzènethiol. Puis, le mélange réactionnel est chauffé à 50°C pendant 4 heures.

Après refroidissement à température ambiante, la phase organique est lavée avec une solution de soude 2 N, séchée sur sulfate de sodium et évaporée sous pression réduite. Le composé thiochlorométhylé ainsi obtenu est purifié par distillation sous pression réduite.

27 : chlorophénylthiomethane



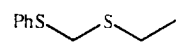
Rdt = 79%
Eb = 66°C / 0.2 mmHg
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.2 (m, 5H) ; 4.99 (s, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 133.1 (C_{aro}) ; 130.5 (CH_{aro}) ; 128.9 (CH_{aro}) ; 128.1 (CH_{aro}) ; 127.8 (CH_{aro}) ; 127.8 (CH_{aro}) ; 127.0 (CH_{aro}) ; 50.9 (CH_2Cl)

II-2. Réaction de substitution nucléophile d'un mercaptan sur un dérivé chloré

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 1 mole de soude dans 400 ml d'éthanol à 95°. A une température de 50°C, on ajoute 0.9 mole d'éthanethiol et on maintient à 50°C durant 30 minutes. La solution est alors refroidie à température ambiante, afin d'y additionner goutte à goutte 0.9 mole du dérivé thiochlorométhylé. A la fin de l'addition, le mélange est porté à reflux pendant 12 heures.

Le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le sel formé. Le filtrat est neutralisé avec une solution d'acide chlorhydrique 1 N, puis la phase organique est reprise avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium puis concentrées sous pression réduite. Le produit ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice.

26d : l'éthylthio, phénylthiométhane

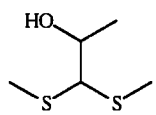


Rdt = 65%
Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle / 97% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.35 (m, 5H) ; 4.05 (s, 2H) ; 2.72 (q, J = 7.2Hz, 2H) ; 1.28 (t, J = 7.3Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 135.2 (C_{aro}) ; 130.5 (CH_{aro}) ; 130.2 (CH_{aro}) ; 128.8 (CH_{aro}) ; 126.9 (CH_{aro}) ; 126.7 (CH_{aro}) ; 37.3 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 14.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 184 (34) ; 153 (1) ; 123 (10) ; 75 (100) ; 47 (30)

III- α-hydroxyalkylation de di(alkylthio)méthanes

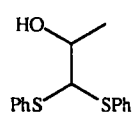
Se repporter au mode opératoire décrit au paragraphe A-V-5.

28a : (2-hydroxypropanal)-diméthyldithioacétal



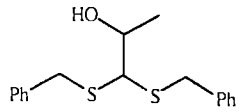
Rdt = 83%
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.8 (m, 1H) ; 2.91 (d, 1H) ; 2.12 (m, 6H) ; 1.33 (d, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 67.8 (CH-OH) ; 63.3 ($CH(SCH_3)_2$) ; 20.2 (CH_3) ; 14.5 (CH_3) ; 14.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 125 (25) ; 107 (100) ; 93 (28) ; 45 (27)

28b : (2-hydroxypropanal)-diphényldithioacétal



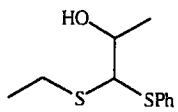
Rdt = 90%
Eluant de purification : 4% acétate d'éthyle / 96% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.47-7.30 (m, 10H) ; 4.44 (d, J = 6Hz, 1H) ; 4.03 (m, 1H) ; 2.82 (d, J = 5Hz, 1H) ; 1.44 (d, J = 7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 134.9 (C_{aro}) ; 133.9 (C_{aro}) ; 133.8 (CH_{aro}) ; 132.6 (CH_{aro}) ; 132.6 (CH_{aro}) ; 130.6 (CH_{aro}) ; 129.1 (CH_{aro}) ; 129.0 (CH_{aro}) ;128.9 (CH_{aro}) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 127.8 (CH_{aro}) ; 68.6 (H-C-OH) ; 67.8 (S-CH-S) ; 19.7 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 232 (22) ; 123 (100) ; 77 (19) ; 45 (51)

28c : (2-hydroxypropanal)-dibenzyldithioacétal



Rdt brut = 50%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : inexploitable
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 137.6 (C_{aro}) ; 129.2 (CH_{aro}) ; 128.9 (CH_{aro}) ; 128.9 (CH_{aro}) ; 128.7 (CH_{aro}) ; 128.3 (CH_{aro}) ; 68.6 (CHOH) ; 58.7 (S-CH-S) ; 34.2 (CH_2) ; 19.9 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 281 (12) ; 259 (8) ; 207 (18) ; 192 (14) ; 147 (9) ; 105 (4) : 91 (100) ; 45 (4)

28d : (2-hydroxypropanal)-éthylthio, phénylthioacétal

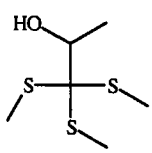


2 diastéréoisomères
Rdt = 90%
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.41-7.29 (m, 5H) ; 4.2 (m, 1H) ; 4.01 (s, 1H) ; 3.9 (m, 2H) ; 2.82-2.79 (q, 2H) ; 1.37 (d, J = 6.2Hz, 3H) ; 1.35 (t, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) :
isomère 1 : 134.1 (C_{aro}) ; 132.6 (CH_{aro}) ; 129.0 (CH_{aro}) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 127.7 (CH_{aro}) ; 127.3 (CH_{aro}) ; 68.5 (CHOH) ; 64.0 (S-CH-S) ; 25.9 (CH_2) ; 19.9 (CH_3) ; 14.4 (CH_3)
isomère 2 : 133.8 (C_{aro}) ; 132.5 (CH_{aro}) ; 128.9 (CH_{aro}) ; 127.7 (CH_{aro}) ; 127.7 (CH_{aro}) ; 126.7 (CH_{aro}) ; 68.4 (CHOH) ; 63.4 (S-CH-S) ; 25.4 (CH_2) ; 19.6 (CH_3) ; 14.1 (CH_3)

IV- Réaction d'α-hydroxyalkylation de tris(alkylthio)méthanes

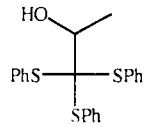
Se repporter au mode opératoire décrit au paragraphe A-V-5.

29a : 1-trisméthylthio, 2-hydroxypropane



Rdt brut = 97%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.93 (q, J = 6.4 Hz, 1H) ; 2.9 (s large, 1H) ; 2.18 (m, 9H) ; 1.4 (d, J = 6.2 Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 72.1 (CH-OH) ; 67.8 (S-C(S)-S) ; 18.3 (CH_3) ; 18.0 (CH_3) ; 14.6 (CH_3) ; 13.8 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 180 (100) ; 165 (24) ; 117 (77) ; 71 (12) ; 59 (22)

29b : 1-trisphénylthio, 2-hydroxypropane



Rdt brut = 98%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.70-7.31 (m, 15H) ; 3.9 (m, 1H) ; 2.76 (d, 1H) ; 1.52 (d, J = 6Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 136.3 (CH_{aro}) ; 133.9 (C_{aro}) ; 132.8 (CH_{aro}) ; 131.1 (C_{aro}) ; 129.3, 129.0, 128.9, 128.9, 128.7, 128.5, 128.4, 127.4, 127.1 (CH_{aro}) ; 81.9 (C-$(SPh)_3$) ; 72.5 (CHOH) ; 18.5 (CH_3)

C- SYNTHESE DE DERIVES DU 1,3-DITHIOACETALS A PARTIR D'HYDROXY-CETONES

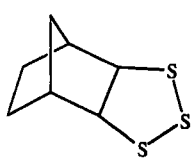
I- Synthèse du bicyclo [2.2.1] heptan-2,3-dithiol

I-1. Addition de soufre sur le norbornène

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 2.9 g (30.8 mmoles) de norbornène et 2.9 g (90.6 mmoles) de soufre en solution dans 50 ml de diméthylformamide. Le mélange est agité pendant 6 heures à 100°C.

A l'issue de cette période, la solution est versée dans un mélange eau-glace. On extrait ensuite avec 3 fois 40 ml d'éther. Et la phase organique est lavée successivement à l'eau et avec une solution saturée de chlorure de sodium puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient une huile brune qui sera purifiée par chromatographie sur gel de silice.

35 : 3,4,5-trithiatricyclo [5.2.1.0$^{(2,6)}$] décane



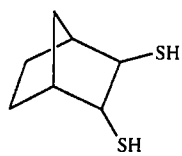
Rdt = 63%
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.68 (d, 2H) ; 2.5 (m, 2H) ; 1.82 (m, 1H) ; 1.70 (m, 2H) ; 1.25 (m, 2H) ; 1.05 (m, 1H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 69.7 (CH) ; 40.7 (CH) ; 32.2 (CH_2) ; 27.6 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 190 (100) ; 157 (8) ; 126 (50) ; 93 (46) ; 66 (54) ; 45 (8)

I-2. Réduction du trithiépane : obtention du dimercaptan

Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on place 6.9 mmoles d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 100 ml de tétrahydrofurane anhydre. A cette solution, on ajoute sous vive agitation, 9.14 mmoles de trithiolane (exo-3,4,5-trithiatricyclo [5.2.1.0] décane) sur une période de 30 minutes. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 30 minutes.

L'excès d'hydrure de lithium et d'aluminium est détruit par ajout d'eau à basse température (0°C) puis la solution est acidifiée avec une solution d'acide sulfurique à 15%. L'extraction s'effectue à l'ether et la phase organique est lavée à l'eau, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase ethérée est ensuite séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pressiom réduite. Le dimercaptan ainsi obtenu est utilisé brut dans la suite de nos réactions.

38 : bicyclo [2.2.1] heptan-2,3-dithiol



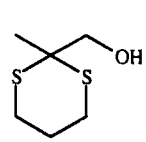
GC / MS : m / z (%) = 160 (54) ; 127 (100) ; 93 (100) ; 65 (46) ; 45 (26)

II- Synthèse de 1,3-dithioacétals cycliques par réaction d'addition d'un dimercaptan sur une cétone

Dans un tricol, on introduit 46.2 mmoles de dimercaptan, et 46.2 mmoles d'hydroxycétone dans 60 ml de chloroforme. Cette solution est agitée pendant 1 heure à une température de -20°C. Ensuite, on additionne lentement 46.2 mmoles de trifluorure de bore étherate, et on laisse remonter à température ambiante pendant 12 heures.

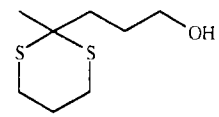
Le mélange réactionnel est lavé 3 fois à l'eau, puis avec une solution d'hydroxyde de potassium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, puis concentrée sous pression réduite. Dans le cas d'hydroxyphénylcétones, la phase organique ne subira aucun lavage basique. Les produits ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

31a : 2-méthyl, 2-(hydroxyméthyl)-1,3-dithiane



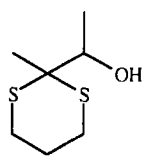
Rdt = 93%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.66 (m, 2H) ; 2.9 (m, 1H) ; 2.89-2.7 (m, 2H) ; 2.6-2.4 (m, 2H) ; 2.04-1.89 (m, 2H) ; 1.41 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 65.2 (CH_2OH) ; 49.6 (S-C-S) ; 26.0 (CH_2) ; 25.4 (CH_3) ; 24.3 (CH_2)

31b : 2-méthyl, 2-(3'-hydroxypropyl-1')-1,3-dithiane



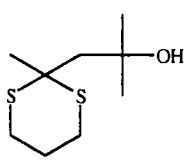
Rdt = 78%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.63 (t, 2H) ; 2.80 (m, 4H) ; 2.08 (s, 1H, OH) ; 1.93 (m, 4H) ; 1.69 (m, 2H) ; 1.56 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 62.4 (CH_2OH) ; 48.7 (S-C-S) ; 37.5 (CH_2) ; 27.7 ($CH_{2dithiane}$) ; 27.7 ($CH_{2dithiane}$) ; 26.2 (CH_2) ; 27.6 (CH_3) ; 25.0 ($CH_{2dithiane}$)
GC / MS : m / z (%) = 192 (14) ; 133 (40) ; 101 (8) ; 85 (100) ; 59 (40)

31c : 2-méthyl, 2-(1'-hydroxyéthyl-1')-1,3-dithiane



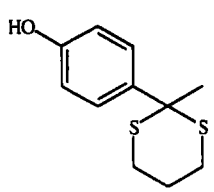
Rdt = 93%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.22 (q, J = 6.5Hz, 1H) ; 3.78 (m, 1H) ; 3.1-2.8 (m, 4H) ; 2.61-2.56 (m, 2H) ; 1.38 (s, 3H) ; 1.32 (d, J = 6.5Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 68.0 (H-C-O) ; 53.7 (S-C-S) ; 25.5 (CH_2) ; 24.2 (CH_2) ; 15.6 (CH_3) ; 14.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 178 (8) ; 133 (100) ; 105 (2) ; 59 (22) ; 45 (9)

31d : 2-méthyl, 2-(2'-méthyl, 2'-hydroxypropyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 98%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.61 (s, 1H) ; 3.1-2.8 (m, 4H) ; 2.21 (s, 2H) ; 1.97-1.8 (m, 2H) ; 1.65 (s, 3H) ; 1.28 (s, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 71.8 (C-OH) ; 51.2 (S-C-S) ; 43.4 (CH_2) ; 31.2 (CH_3) ; 30.6 (CH_3) ; 29.8 (CH_3) ; 27.4 (CH_2) ; 27.2 (CH_2) ; 25.4 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 206 (38) ; 191 (2) ; 133 (46) ; 107 (14) ; 74 (84) ; 59 (100)

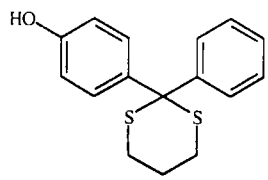
31e : 2-méthyl, 2-(4'-hydroxyphényl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 98%

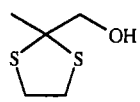
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.78 (d, J = 8.9Hz, 2H) ; 6.83 (d, J = 8.8Hz, 2H) ; 5.23 (s large, 1H) ; 2.71 (m, 4H) ; 1.95 (m, 2H) ; 1.80 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 154.5 (C_{aro}-OH) ; 135.8 (C_{aro}) ; 129.2 (CH_{aro}) ; 115.2 (CH_{aro}) ; 53.4 (Ph-C-CH_3) ; 32.5 (CH_3) ; 28.0 (CH_2) ; 24.6 (CH_2)

31f : 2-phényl, 2-(4'-hydroxyphényl-1')-1,3-dithiane



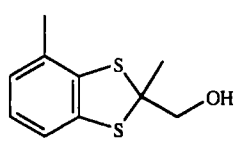
Rdt = 95%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.79-7.2 (m, 9H) ; 5.39 (s large, 1H) ; 2.78 (m, 4H) ; 2.09 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 154.8 (C-OH_{aro}) ; 142.5 (C_{aro}) ; 134.7 (C_{aro}) ; 129.8 (CH_{aro}) ; 129.2 (CH_{aro}) ; 128.3 (CH_{aro}) ; 127.4 (CH_{aro}) ; 115.2 (CH_{aro}) ; 62.3 (S-C-S) ; 29.3 (CH_2) ; 24.3 (CH_2)

32 : 2-méthyl, 2-(hydroxyméthyl)-1,3-dithiolane



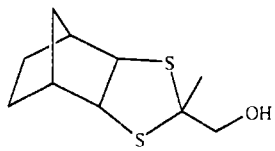
Rdt = 98%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.53 (s, 2H) ; 3.07-3.01 (m, 4H) ; 1.87 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 70.8 (CH_2OH) ; 67.8 (S-C-S) ; 39.4 (CH_2) ; 26.4 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 132 (100) ; 104 (50) ; 86 (9) ; 59 (81) ; 45 (20)

39 : 2-méthyl-2-hydroxyméthyl-5-méthyl-(1,3-benzodithiol)



Rdt = quantitatif
Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle / 90% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.04-6.89 (m, 3H) ; 3.69 (s, 2H) ; 2.25 (s, 3H) ; 1.88 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 137.7 (C_{aro}) ; 135.7 (C_{aro}) ; 134.2 (C_{aro}) ; 126.5 (CH_{aro}) ; 123.4 (CH_{aro}) ; 122.4 (CH_{aro}) ; 69.6 (CH_2OH) ; 69.1 (S-C-S) ; 22.6 (CH_3) ; 20.7 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 212 (15) 181 (100) ; 148 (12) ; 121 (8) ; 91 (4) ; 59 (4) ; 45 (2)

40 : 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-3,5-trithiatricyclo [5.2.1.0$^{(2,6)}$] décane



Rdt = 67%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) :
isomère 1 : 3.82 (s, 2H) ; 3.60 (ps, 2H) ; 2.38 (s large, 1H) ; 2.22 (m, 4H) ; 1.73 (s, 3H) ; 1.22-1.1 (m, 4H)
isomère 2 : 3.82 (s, 2H) ; 3.41 (ps, 2H) ; 2.38 (s large, 1H) ; 2.22 (m, 4H) ; 1.62 (s, 3H) ; 1.22-1.1 (m, 4H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 70.5 (CH_2OH) ; 67.4 (S-C-S) ; 61.7 (S-C-H) ; 61.6 (H-C-S) ; 42.1 (C-H) ; 41.8 (C-H) ; 31.7 (CH_2) ; 31.6 (CH_2) ; 31.5 (CH_2) ; 20.8 (CH_3)
GC / MS :
isomère 1 : m / z (%) = 216 (6) ; 185 (100) ; 127 (7) ; 93 (11) ; 59 (29) ; 45 (6)
isomère 2 : m / z (%) = 216 (8) ; 207 (5) ; 185 (100) ; 127 (9) ; 117 (4) ; 93 (13) ; 59 (27) ; 45 (6)

III- Synthèse de 1,3-dithioacétals non cycliques par réaction de thioacétalisation

III-1. Thioacétalisation en présence d'un acide de Lewis

Dans un tricol, on introduit 92.4 mmoles de mercaptan, et 46.2 mmoles d'hydroxyacétone dans 60 ml de chloroforme. Sous vive agitation et à une température de 0°C, on additionne lentement 46.2 mmoles de trifluorure de bore ethérate. A l'issu de l'addition, on laisse remonter à température ambiante sur une période de 12 heures.

Le mélange réactionnel est lavé 3 fois à l'eau, puis avec une solution d'hydroxyde de potassium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, puis concentrée sous pression réduite. Dans le cas d'hydroxyphényl cétones, la phase organique ne subira aucun lavage basique. Les produits ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

Le mode opératoire est similaire dans le cas d'utilisation d'un acide de Lewis différent comme le chlorure de zinc ou le chlorure d'aluminium. Seuls les facteurs suivants sont différents : la température d'addition, la durée nécessaire pour obtenir une réaction totale et la quantité de catalyseur additionné. Ces différentes conditions opératoires sont rapelées au cas par cas dans la partie théorique.

III-2. Thioacétalisation en présence de résine Amberlist 15

Dans un tricol équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles du dérivé carbonylé et 20.2 mmoles de mercaptan en solution dans 25 ml de chloroforme. A cette solution on ajoute 0.5 g de résine Amberlyst 15. Dans le cas d'une cétone, la solution est portée à reflux pendant 12 heures.

La solution est filtrée, puis la phase organique est lavée successivement avec une solution à 5% d'hydrogénocarbonate de sodium et à l'eau. Elle est ensuite séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite.

III-3. Thioacétalisation en présence triméthylchlorosilane

Dans un tricol équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles du dérivé carbonylé et 20 mmoles de mercaptans en solution dans 10 ml de chloroforme à température ambiante. A cette solution, on additionne lentement sur une période de 20 minutes, 12 à 15 mmoles de triméthylchlorosilane. L'agitation est maintenue pendant 1 heure.

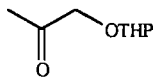
Le mélange réactionnel est lavé avec une solution aqueuse à 5% d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite.

III-4. Protection de l'hydroxyacétone par le tétrahydropyrane

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 75 mmoles d'hydroxyacétone et une goutte d'acide chlorhydrique concentré. On additionne goutte à goutte 100 mmoles de dihydropyrane en maintenant la température à 20°C. A la fin de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 3 heures.

Après extraction à l'éther, et lavage avec une solution de carbonate de sodium, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium, et concentrée sous pression réduite.

34 : 2-oxo-3-propoxy tétrahydropyrane



Rdt = 80%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.2 (m, 2H) ; 3.75 (m, 2H) ; 3.42 (m, 2H) ; 2.08 (s, 3H) ; 1.8-1.4 (m, 6H)
GC / MS : m / z (%) : 115 (6) ; 85 (100) ; 57 (25) ; 43 (35)

D- PREPARATION D'ESTERS METHACRYLIQUES ET METHACRYLAMIDES

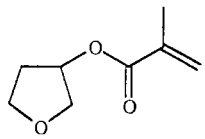
I- Synthèse d'esters méthacryliques par condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmoles (1éq.) d'alcool, 50 mmoles (1éq.) de triéthylamine et 800 ppm d'EMHQ dans 30 ml de chloroforme. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C ; puis on additionne goutte à goutte 55 mmoles (1.1éq.) de chlorure de méthacryloyle en solution dans 20 ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0°C. Après retour à température ambiante, on laisse agiter pendant 48 heures.

On acidifie le mélange réactionnel avec 50 ml d'une solution d'acide sulfurique 6N, et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée successivement avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10% puis avec une solution saturée en chlorure de sodium. La phase éthérée est séchée sur sulfate de sodium, et le solvant est évaporé. Les composés méthacryliques ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

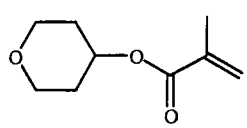
I-1. La chaîne estérifiante comporte un cycle oxygéné

42a : méthacrylate de 3-tétrahydrofurane



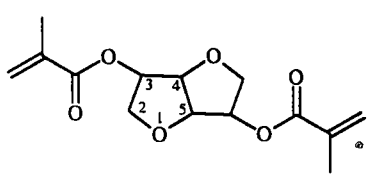
Rdt = 64%
n_D^{20} = 1.4545
ν_D = 46.9
Eluant de purification : 15% acétate d'éthyle / 85% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.2 (m, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 5.4 (m, 1H) ; 4.0 (m, 4H) ; 2.2 (m, 2H) ; 2.0 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 167.1 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 125.8 (CH_2=) ; 75.0 (CH-O) ; 73.2 (C-O cycle) ; 67.8 (C-O cycle) ; 32.7 (CH_2) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 156 (0) ; 87 (8) ; 69 (100)

42b : méthacrylate de 4-tétrahydro-4H-pyrane



Rdt = 71%
n_D^{20} = 1.4556
ν_D = 45.6
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.18 (ps, 1H) ; 5.6 (ps, 1H) ; 5.05 (m, 1H) ; 3.97 (m, 2H) ; 3.61 (m, 2H) ; 2.0 (m, 2H) ; 1.98 (ps, 3H) ; 1.86 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.5 (C=O) ; 136.4 (C=) ; 126.4 (CH_2=) ; 68.9 (CH-O) ; 65.1 (C-O cycle) ; 31.2 (CH_2) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 170 (0) ; 84 (100) ; 69 (100) ; 55 (65)

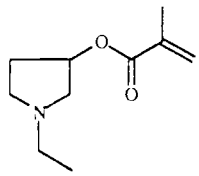
42c : (1,4 : 3,6-dianhydro-D-mannitol)-2,5-diméthacrylate



Rdt = 56%
Eluant de purification : 15% acétate d'éthyle / 85% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.18 (m, 2H) ; 5.63 (m, 2H) ; 5.12 H_4 (m, 2H) ; 4.75 H_3 (m, 1H) ; 4.06 H_2 (m, 2H) ; 3.85 H_2 (m, 2H) ; 1.95 (ps, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.6 (C=O) ; 135.5 (C=) ; 126.3 (CH_2=) ; 80.3 (C-H) ; 74.0 (C-H) ; 70.4 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 282 (0) ; 110 (100) ; 69 (90) ; 41 (25)

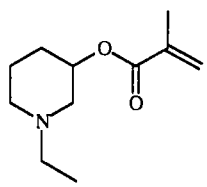
I-2. La chaîne estérifiante comporte un cycle azoté

43a : méthacrylate de (N-éthyl)-3-pyrrolidinyle



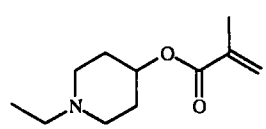
Rdt = 81%
n_D^{20} = 1.4568
ν_D = 41.9
Eluant de purification : 90% acétate d'éthyle / 10% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 5.9 (m, 1H) ; 5.3 (m, 1H) ; 4.8 (m, 1H) ; 2.3 (q, J = 7.2Hz, 2H) ; 2.6-1.1 (m, 6H) ; 1.8 (ps, 3H) ; 0.9 (t, J = 7.2Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.9 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.1 (=CH_2) ; 73.9 (CHO) ; 59.4 (CH_2) ; 52.3 (CH_2) ; 49.7 (CH_2) ; 31.5 (CH_2) ; 17.9 (CH_3) ; 13.3 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 168 (2) ; 97 (76) ; 82 (100) ; 41 (28)

43b : méthacrylate de (N-éthyl)-3-pipéridinyle



Rdt = 78%
n_D^{20} = 1.4599
ν_D = 45.0
Eluant de purification : 90% acétate d'éthyle / 10% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 5.9 (m, 1H) ; 5.3 (m, 1H) ; 4.7 (m, 1H) ; 2.8-1.2 (m, 8H) ; 2.3 (q, J = 7.2Hz, 2H) ; 1.8 (ps, 3H) ; 0.9 (t, J = 7.2Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.1 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 124.7 (=CH_2) ; 70.0 (CHO) ; 56.3 (CH_2) ; 52.5 (CH_2) ; 51.9 (CH_2); 29.4 (CH_2) ; 22.7 (CH_2) ; 18.0 (CH_3) ; 12.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 112 (85) ; 96 (100) ; 71 (34) ; 41 (28)

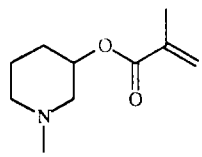
43c : méthacrylate de (N-éthyl)-4-pipéridinyle



Rdt = 85%
F = 48°C
Eluant de purification : 80% acétate d'éthyle / 20% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.0 (m, 1H) ; 5.5 (m, 1H) ; 4.7 (m, 1H) ; 2.7-1.4 (m, 8H) ; 2.0 (ps, 3H) ; 0.9 (t, 3H)

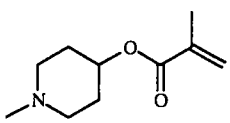
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 164.1 (C=O) ; 134.5 (C=) ; 123.4 (=CH_2) ; 68.2 (CHO) ; 50.0 (CH_2) ; 48.0 (CH_2) ; 28.6 (CH_2) ; 16.4 (CH_3) ;10.3 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 182 (100) ; 112 (46) ; 69 (100) ; 41 (39)

43d : méthacrylate de (N-méthyl)-3-pipéridinyle



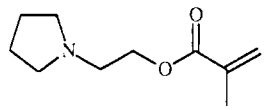
Rdt = 63%
n_D^{20} = 1.4437
ν_D = 43.4
Eluant de purification : 90% acétate d'éthyle / 10% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 5.9 (m, 1H) ; 5.4 (m, 1H) ; 4.7 (m, 1H) ; 2.6-1.4 (m, 8H) ; 2.1 (ps, 3H) ; 1.8 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.7 (C=O) ; 136.4 (C=) ; 125.2 (=CH_2) ; 69.8 (OCH) ; 59.1 (CH_2) ; 55.2 (CH_2) ; 46.3 (CH_3); 28.9 (CH_2) ; 22.8 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 114 (2) ; 97 (100) ; 96 (53) ; 69 (40)

43e : méthacrylate de (N-méthyl)-4-pipéridinyle



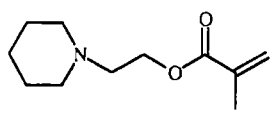
Rdt = 68%
n_D^{20} = 1.4464
ν_D = 48.0
Eluant de purification : 90% acétate d'éthyle / 10% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.0 (m,1H) ; 5.4 (m,1H) ; 4.7 (m,1H) ; 2.4 (m,4H) ; 2.2 (m,4H) ; 2.1(ps,3H) ; 1.8 (s,3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.4 (C=O) ; 136.3 (C=) ; 125.1 (=CH_2) ; 69.0 (CH) ; 52.2 (CH_2) ; 45.6 (CH_3) ; 30.1 (CH_2) ; 17.9 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 183 (35) ; 114 (18) ; 97 (100) ; 96 (95) ; 55 (36)

43f : méthacrylate de 2-(pyrrolidinyl)-éthyle



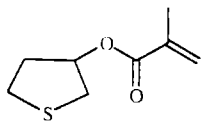
Rdt = 78%
n_D^{20} =
ν_D =
Eluant de purification : 50% acétate d'éthyle / 50% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 5.9 (m, 1H) ; 5.4 (m, 1H) ; 4.0 (m, 2H) ; 2.6 (m, 2H) ; 2.5 (m, 4H) ; 1.7 (m, 4H) ; 1.8 (ps, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.9 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.2 (=CH_2) ; 63.6 (CH_2) ; 54.3 (CH_2) ; 54.2 (CH_2) ; 23.2 (CH_2); 18.0(CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 183 (1) ; 97 (14) ; 84 (100)

43g : méthacrylate de 2-(pipéridinyl)-éthyle



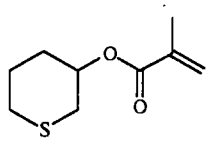
Rdt = 82%
n_D^{20} = 1.4531
ν_D = 33.8
Eluant de purification : 50% acétate d'éthyle / 50% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.0 (m, 1H) ; 5.5 (m, 1H) ; 4.2 (t, 2H) ; 2.6 (t, 2H) ; 2.5 (m, 4H) ; 1.9-1.3 (m, 6H) ; 1.8 (ps, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 167.1 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.4 (=CH_2) ; 60.5 (OCH) ; 57.8 (CH_2) ; 54.4 (CH_2) ; 25.4 (CH_2); 23.8(CH_2) ; 18.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 197 (1) ; 98 (100)

44a : méthacrylate de 3-thiacyclopentyle



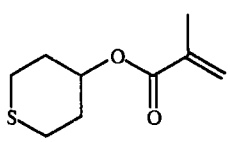
Rdt = 56%
n_D^{20} = 1.5022
v_D = 37.1
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.1 (m, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 3.1 (m, 2H) ; 3.0 (m, 2H) ; 2.4 (m, 2H) ; 2.0 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.8 (C=O) ; 136.3 (C=) ; 125.9 (CH_2=) ; 77.0 (O-C) ; 36.6 (CH_2) ; 36.1 (CH_2) ; 29.0 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 172 (0) ; 86 (100) ; 85 (35) ; 69 (17)

44b : méthacrylate de 3-thiacyclohexyle



Rdt = 35%
n_D^{20} = 1.5017
v_D = 40.8
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.5 (m, 1H) ; 5.5 (m, 1H) ; 4.95 (m, 1H) ; 2.8-2.4 (m, 6H) ; 1.9 (s, 3H) ; 1.5-1.3 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.4 (C=O) ; 136.4 (C=) ; 125.4 (CH_2=) ; 71.0 (C-O) ; 32.0 (CH_2) ; 31.6 (CH_2) ; 27.9 (CH_2) ; 27.2 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z = 186 (0) ; 100 (100) ; 85 (39) ; 41 (22)

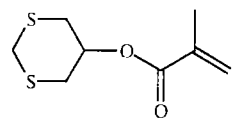
44c : méthacrylate de 4-thiacyclohexyle



Rdt = 57%
n_D^{20} = 1.5022
v_D = 40.8
Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle / 97% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.09 (ps, 1H) ; 5.54 (ps, 1H) ; 4.89 (m, 1H) ; 2.77 (m, 2H) ; 2.57 (m, 2H) ; 2.06-1.95 (m, 4H) ; 1.95 (s, 3H)

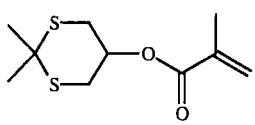
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.2 (C=O) ; 136.4 (C=) ; 125.4 (CH_2=) ; 70.2 (CH-O) ; 30.1 (CH_2) ; 25.4 (CH_2) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : m / z = 186 (22) ; 100(100) ; 85 (82) ; 69 (28) ; 55 (8) ; 41 (24)

<u>44d</u> : méthacrylate de 5-(1,3-dithiacyclohexyle)



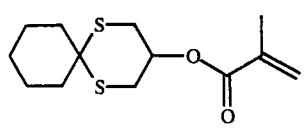
Rdt = 32%
n_D^{20} = 1.5509
ν_D = 37.0
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.1 (m, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 5.1 (m, 1H) ; 3.8 (d, J = 13.9Hz, 1H) ; 3.4 (d, J = 13.9Hz, 1H) ; 2.9 (m, 4H) ; 1.9 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.0 (C=O) ; 136.0 (C=) ; 126.1 (CH_2=) ; 68.9 (O-C-H) ; 33.1 (S-CH_2-S) ; 31.1 (CH_2) ; 30.8 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 204 (7) ; 118 (100) ; 103 (72) ; 69 (35)

<u>44e</u> : méthacrylate de 5-(2-diméthyl-1,3-dithiacyclohexyle)



Rdt = 27%
n_D^{20} = 1.5215
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.1 (ps, 1H) ; 5.6 (ps, 1H) ; 5.12 (m, 1H) ; 3.1 (m, 2H) ; 2.86 (m, 2H) ; 1.94 (s, 3H) ; 1.85 (s, 3H) ; 1.62 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.2 (C=O) ; 136.0 (C=) ; 126.1 (=CH_2) ; 69.2 (H-C-O) ; 45.2 (S-C-S) ; 30.0 (CH_3) ; 29.4 (CH_2) ; 29.0 (CH_3) ; 18.7 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 232 (16) ; 146 (52) ; 131 (6) ; 113 (54) ; 99 (16) ; 74 (100) ; 69 (64)

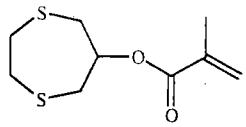
<u>44f</u> : 3-méthacrylate-1,5-dithiaspiro [5,5] undecane



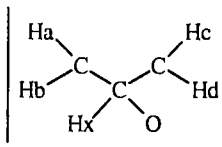
Rdt = 45%
n_D^{20} = 1.5460
ν_D = 40.1
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.17 (ps, 1H) ; 5.64 (ps, 1H) ; 5.18 (m, 1H) ; 3.03 (m, 2H) ; 2.88 (m, 2H) ; 2.18 (m, 2H) ; 1.91 (s, 3H) ; 1.89 (m, 2H) ; 1.78-1.5 (m, 6H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.2 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 125.9 ($=CH_2$) ; 69.9 (H-C-O) ; 50.5 (S-C-S) ; 37.6 (CH_2) ; 36.6 (CH_2) ; 28.9 (CH_2) ; 25.7 (CH_2) ; 22.6 (CH_2) ; 22.5 (CH_2) ; 22.3 (CH_2) ; 18.6 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 272 (18) ; 229 (8) ; 186 (32) ; 153 (55) ; 114 (100) ; 81 (40) ; 69 (19)

44g : méthacrylate de 6-(1,4-dithiacycloheptyle)

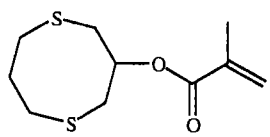


Rdt = 69%
n_D^{20} = 1.5447
ν_D = 39.5
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.1 (ps, 1H) ; 5.6 (ps, 1H) ; 5.3 (m, 1H) ; 3.3 (m, J_{ab} = 15.1 Hz, J_{ax} = 4.9 Hz, 2H) ; 3.1 (m, J_{ab} = 15.1 Hz, J_{bx} = 6 Hz, 2H) ; 2.9 (m, 4H) ; 1.9 (s, 3H)



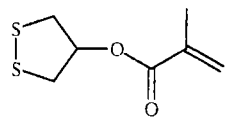
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.4 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 126.0 (CH_2=) ; 74.9 (H-C-O) ; 38.7 (CH_2) ; 36.5 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m /z (%) = 218 (12) ; 132 (100) ; 104 (53) ; 69 (41) ; 41 (45)

44h : méthacrylate de 7-(1,5-dithiacyclooctyle)



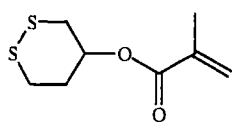
Rdt = 23%
n_D^{20} = 1.5392
ν_D = 38.8
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.16 (ps, 1H) ; 5.63 (ps, 1H) ; 5.1 (m, 1H) ; 3.16 (m, 4H) ; 2.81 (m, 4H) ; 2.31 (m, 2H) ; 1.98 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 167.0 (C=O) ; 136.0 (C=) ; 126.0 (CH_2=) ; 73.0 (H-C-O) ; 32.6 (CH_2) ; 31.2 (CH_2) ; 30.5 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z = 232 (100) ; 146 (91) ; 106 (79) ; 87 (15) ; 74 (42) ; 69 (66) ; 45 (25) ; 41 (76)

44i : méthacrylate de 4-(1,2-dithiacyclopentyle)



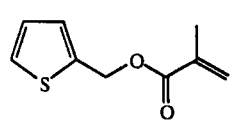
Rdt = 56%
n_D^{20} = 1.5125
ν_D = 38.0
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.2 (ps, 1H) ; 5.6 (ps, 1H) ; 5.2 (m, 1H) ; 3.68 (m, 4H) ; 1.99 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 165.8 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 127.1 (CH_2=) ; 70.9 (CH-O) ; 31.3 (CH_2) ; 31.3 (CH_2) ; 18.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 190 (22) ; 121 (45) ; 85 (60) ; 69 (100)

44j : méthacrylate de 4-(1,2-dithiacyclohexyle)



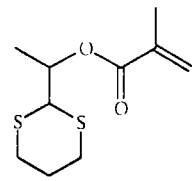
Rdt = 51%
n_D^{20} = 1.5433
ν_D = 36.0
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 5.99 (ps, 1H) ; 5.46 (ps, 1H) ; 4.88 (m, 1H) ; 2.95-2.77 (m, 4H) ; 2.15-2.1 (m, 1H) ; 1.92-1.79 (m, 1H) ; 1.80 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.0 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 126.0 (CH_2=) ; 69.8 (CH-O) ; 36.7 (CH_2) ; 33.4 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z = 204 (14) ; 118 (100) ; 85 (31) ; 69 (50)

44k : 2-(méthacrylate de méthyl) de thiophène



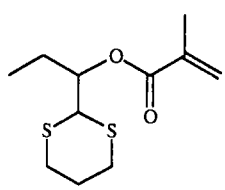
Rdt = 60%
n_D^{20} = 1.5216
ν_D = 32.0
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.3-6.9 (m, 3H) ; 6.2 (m, 1H) ; 5.58 (m, 1H) ; 5.34 (s, 2H) ; 1.96 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.9 (C=O) ; 138.1 (C=) ; 136.1 (CH_2=) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 126.7 (CH_{aro}) ; 126.5 (CH_{aro}) ; 126.0 (CH_2) ; 60.7 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z = 182 (34) ; 164 (6) ; 137 (27) ; 97 (100) ; 69 (42) ; 45 (17)

45a : 2-(1'-méthacrylate d'éthyl-1')-1,3-dithiane



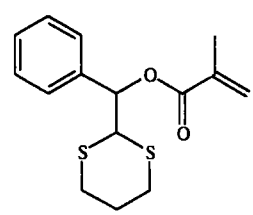
Rdt = 52%
n_D^{20} = 1.5295
ν_D = 44.2
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.15 (s, 1H) ; 5.59 (ps, 1H) ; 5.26 (m, 1H) ; 4.12 (d, J = 6.4Hz, 1H) ; 2.9-2.7 (m, 4H) ; 2.09-1.93 (m, 2H) ; 1.94 (s, 3H) ; 1.43 (d, J = 6.4Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.5 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 125.9 (=CH_2) ; 71.1 (CH-O) ; 50.9 (S-CH-S) ; 29.1 (S-CH_2) ; 28.7 (CH_2-S) ; 25.7 (CH_2) ; 18.2 (CH_3) ; 17.6 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 146 (91) ; 119 (100) ; 69 (29) ; 41 (24)

45b : 2-(1'-méthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 56%
n_D^{20} = 1.5203
ν_D = 39.5
Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle / 97% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.16 (ps, 1H) ; 5.58 (ps, 1H) ; 5.16 (m, 1H) ; 4.11 (m, 1H) ; 2.88-2.86 (m, 2H) ; 2.78-2.75 (m, 2H) ; 2.04-1.92 (m, 4H) ; 1.96 (s, 3H) ; 0.93 (t, J = 7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.8 (C=O) ; 136.0 (C=) ; 125.9 (=CH_2) ; 75.2 (H-C-O) ; 49.5 (S-CH-S) ; 29.0 (CH_2) ; 28.8 (CH_2) ; 25.7 (CH_2) ; 24.8 (CH_2) ; 18.3 (CH_{3acry}) ; 9.7 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 246 (traces) ; 160 (74) ; 119 (100) ; 69 (21) ; 41 (19)

45c : 2-(méthacrylate de phénylméthyl)-1,3-dithiane



Rdt = 48%

F = 97°C

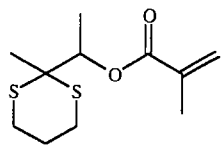
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.43 (m, 5H) ; 6.27 (ps, 1H) ; 6.13 (d, J = 7.5Hz, 1H) ; 5.66 (ps, 1H) ; 4.36 (d, J = 7.5Hz, 1H) ; 2.78 (m, 4H) ; 2.06-2.01 (m, 2H) ; 2.01 (s, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 165.9 (C=O) ; 137.2 (C_{aro}) ; 135.8 (C=) ; 128.6 (CH_{aro}) ; 128.2 (CH_{aro}) ; 127.0 (CH_{aro}) ; 126.2 (=CH_2) ; 75.9 (CH-O) ; 50.3 (S-CH-S) ; 28.5 (S-CH_2) ; 25.2 (CH_2-S) ; 18.2 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 294 (traces) ; 208 (21) ; 134 (10) ; 119 (100) ; 69 (29) ; 41 (39)

<u>45d</u> : 2-méthyl, 2-(1'-méthacrylate d'éthyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 48%

n_D^{20} = 1.5300

ν_D = 39.2

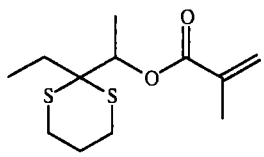
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.11 (ps, 1H) ; 5.63 (m, 2H) ; 3.18-2.96 (m, 2H) ; 2.52-2.75 (m, 2H) ; 2.15 (m, 1H) ; 1.95 (ps, 3H) ; 1.82 (m, 1H) ; 1.49 (s, 3H) ; 1.43 (d, J = 7Hz, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.6 (C=O) ; 135.4 (C=) ; 125.7 (=CH_2) ; 70.4 (H-C-O) ; 51.3 (S-C-S) ; 26.5 (CH_2-S) ; 26.2 (CH_2-S) ; 24.3 (CH_2) ; 22.2 (CH_3) ; 18.3 (CH_3) ; 15.3 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 246 (6) ; 161 (4) ; 133 (100) ; 59 (22) ; 41 (21)

<u>45e</u> : 2-éthyl, 2-(1'-méthacrylate d'éthyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 53%

n_D^{20} = 1.5273

ν_D = 40.5

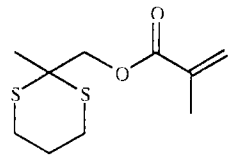
Eluant de purification : 4% acétate d'éthyle / 96% éther de pétrole

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.12 (ps, 1H) ; 5.58 (m, 2H) ; 3.08-2.98 (m, 2H) ; 2.71-2.57 (m, 2H) ; 1.96 (s, 3H) ; 1.97-1.87 (m, 4H) ; 1.45 (d, J = 7Hz, 3H) ; 1.11 (t , J = 7Hz, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.6 (C=O) ; 136.4 (C=) ; 125.7 (=CH_2) ; 71.2 (H-C-O) ; 57.0 (S-C-S) ; 28.2 (CH_2) ; 25.9 (CH_2) ; 25.8 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 18.4 (CH_3) ; 15.3 (CH_3) ; 9.2 (CH_3)

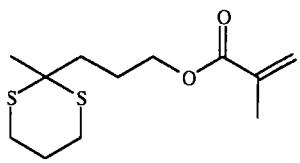
GC / MS : m / z (%) = 260 (4) ; 147 (100) ; 106 (3) ; 69 (29) ; 41 (39)

45f : 2-méthyl, 2-(méthacrylate de méthyl)-1,3-dithiane



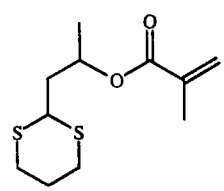
Rdt = 53%
n_D^{20} = 1.5352
ν_D = 38.0
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.15 (ps, 1H) ; 5.61 (ps, 1H) ; 4.55 (s, 2H) ; 3.04 (m, 2H) ; 2.61 (m, 2H) ; 2.1 (m, 1H) ; 1.97 (s, 3H) ; 1.84 (m, 1H) ; 1.51 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 167.1 (C=O) ; 136.5 (C=) ; 126.4 (=CH_2) ; 66.8 (CH_2-O) ; 47.6 (S-C-S) ; 27.1 (CH_{2dit}) ; 26.6 (CH_{2dit}) ; 24.9 (CH_{2dit}) ; 18.7 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 232 (15) ; 191 (2) ; 133 (100) ; 107 (3) ; 69 (20) ; 59 (12)

45g : 2-méthyl, 2-(3'-méthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 71%
n_D^{20} = 1.5268
ν_D = 39.9
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.08 (ps, 1H) ; 5.54 (ps, 1H) ; 4.17 (t, J = 6.0Hz, 2H) ; 2.82 (m, 4H) ; 1.97-1.89 (m, 6H) ; 1.92 (s, 3H) ; 1.58 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 167.3 (C=O) ; 136.2 (C=) ; 125.3 (=CH_2) ; 64.4 (CH_2O) ; 60.3 (S-C-S) ; 48.5 (CH_2) ; 37.6 (CH_2) ; 27.6 (CH_3) ; 26.4 (CH_2) ; 25.0 (CH_2) ; 24.1 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 260 (51) ; 159 (9) ; 133 (91) ; 99 (100) ; 85 (38) ; 69 (38) ; 41 (61)

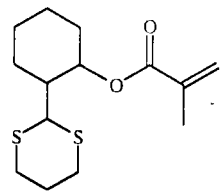
45h : 2-(2'-méthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 41%
n_D^{20} = 1.5281
ν_D = 40.0
Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle / 97% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.12 (ps, 1H) ; 5.57 (ps, 1H) ; 5.22 (m, 1H) ; 4.07 (m, 1H) ; 2.86 (m, 4H) ; 2.14 (m, 2H) ; 1.96 (s, 3H) ; 2.00-1.9 (m, 2H) ; 1.31 (d, J = 6.5Hz, 3H)

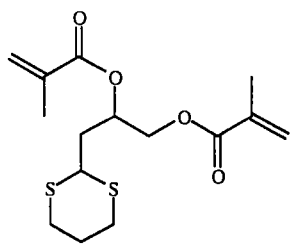
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.7 (C=O) ; 136.5 (C=) ; 125.3 (=CH_2) ; 68.2 (H-C-O) ; 43.5 (S-CH-S) ; 41.5 (CH_2) ; 30.1 (CH_2) ; 29.9 (CH_2) ; 25.7 (CH_2) ; 20.1 (CH_3) ; 18.3 (CH_{3acry})
GC / MS : m / z (%) = 246 (8) ; 145 (100) ; 133 (14) ; 119 (14) ; 85 (32) ; 69 (68) ; 41 (100)

45i : 2-(2'-méthacrylate de cyclohéxyl-1')-1,3-dithiane



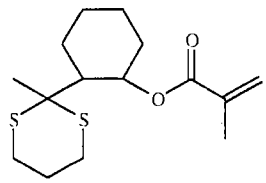
Rdt = 40%
n_D^{20} = 1.5288
ν_D = 40.2
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.13 (ps, 1H) ; 5.57 (ps, 1H) ; 4.98-4.82 (m, 1H) ; 4.37 (d, J = 7Hz, 1H) ; 2.96-2.79 (m, 5H) ; 1.96 (s, 3H) ; 2.13-1.25 (m, 10H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.5 (C=O) ; 136.6 (C=) ; 125.2 (=CH_2) ; 73.1 (H-C-O) ; 50.9 (S-CH-S) ; 47.3 (H-$C_{cyclohex}$) ; 31.6 (CH_2) ; 31.5 (CH_2) ; 31.1 (CH_2) ; 27.0 (CH_2); 26.3 (CH_2) ; 25.0 (CH_2) ; 24.0 (CH_2) ; 18.4 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 286 (24) ; 158 (9) ; 125 (30) ; 119 (91) ; 69 (42) ; 41 (70)

45j : 2-(2', 3'-diméthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane



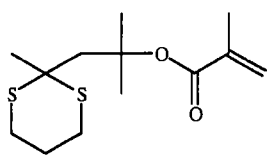
Rdt = 15%
n_D^{20} = 1.5048
ν_D = 38.9
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.03 (ps, 1H) ; 6.02 (ps, 1H) ; 5.53 (ps, 1H) ; 5.51 (ps, 1H) ; 5.38 (m, 1H) ; 4.23 (m, 2H) ; 4.02 (m, 1H) ; 2.8 (m, 4H) ; 2.14 (m, 2H) ; 2.03 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 167.0 (C=O) ; 166.9 (C=O) ; 136.8 (C=) ; 136.6 (C=) ; 126.0 (=CH_2) ; 125.9 (=CH_2) ; 68.8 (CH-O) ; 64.9 (CH_2-O) ; 43.8 (S-CH-S) ; 36.5 (CH_2) ; 30.4 (CH_2) ; 30.2 (CH_2) ; 26.0 (CH_2) ; 18.7 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 330 (traces) ; 243 (2) ; 207 (4) ; 158 (81) ; 132 (16) ; 69 (100) ; 41 (69)

45k : 2-méthyl, 2-(2'-méthacrylate de cyclohéxyl-1')-1,3-dithiane



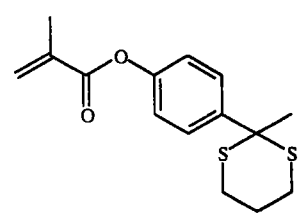
Rdt = 14%
n_D^{20} = 1.5425
ν_D = 41.7
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.14 (ps, 1H) ; 5.56 (ps, 1H) ; 5.15 (m, 1H) ; 3.02-2.73 (m, 4H) ; 2.45-2.18 (m, 2H) ; 2.1-1.3 (m, 9H) ; 1.96 (s, 3H) ; 1.77 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.4 (C=O) ; 137.0 (C=) ; 125.4 (=CH_2) ; 73.0 (H-C-O) ; 52.8 (S-C-S) ; 49.4 ($CH_{cyclohex}$) ; 32.9 (CH_2) ; 26.7 (CH_2) ; 26.6 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 25.2 (CH_2) ; 25.0 (CH_2) ; 23.9 (CH_3) ; 18.4 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 300 (15) ; 194 (16) ; 133 (100) ; 107 (18) ; 69 (20) ; 41 (25)

45l : 2-méthyl, 2-(2'-méthyl, 2'-méthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 32%
n_D^{20} = 1.5215
ν_D = 38.6
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.02 (ps, 1H) ; 5.49 (ps, 1H) ; 2.82 (m, 4H) ; 2.56 (s, 2H) ; 1.95 (m, 2H) ; 1.89 (s, 3H) ; 1.82 (s, 3H) ; 1.65 (s, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.6 (C=O) ; 137.7 (C=) ; 127.7 (=CH_2) ; 83.2 (C-O) ; 50.2 (S-C-S) ; 48.0 (CH_2) ; 26.8 (CH_2) ; 25.0 (CH_2) ; 28.3 (CH_3) ; 27.9 (CH_3) ; 18.4 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 188 (38) ; 139 (4) ; 133 (100) ; 99 (62) ; 59 (38) ; 41 (15)

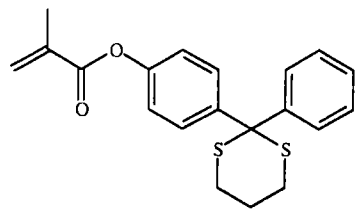
45m : 2-méthyl, 2-(4'-méthacrylate de phényl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 50%
n_D^{20} = 1.5742
ν_D = 30.8
Eluant de purification : 4% acétate d'éthyle / 96% éther de pétrole

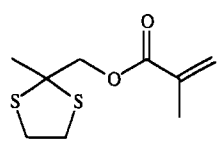
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.96 (dd, 2H) ; 7.13 (dd, 2H) ; 6.3 (s, 1H) ; 5.76 (s, 1H) ; 2.71 (m, 4H) ; 2.06 (s, 3H) ; 2.01 (m, 2H) ; 1.78 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 165.7 (C=O) ; 147.9 (C_{aro}) ; 141.2 (C_{aro}) ; 135.7 (C=) ; 129.0 (CH_{aro}) ; 127.3 (=CH_2) ; 121.4 (CH_{aro}) ; 53.6 (S-C-S) ; 32.9 (CH_3) ; 28.0 (CH_2) ; 27.9 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 294 (22) ; 261 (5) ; 220 (42) ; 189 (2) ; 137 (2) ; 107 (2) ; 69 (100) ; 41 (29)

45n : 2-phényl, 2-(4'-méthacrylate de phényl-1')-1,3-dithiane



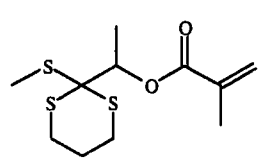
Rdt = 48%
F = 132°C
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.8 (m, 4H) ; 7.38 (m, 3H) ; 7.12 (m, 2H) ; 6.35 (ps, 1H) ; 5.76 (ps, 1H) ; 2.7 (m, 4H) ; 2.06 (s, 3H) ; 2.05-2.01 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 165.6 (C=O) ; 150.0 (C_{aro}-O) ; 142.3 (C_{aro}) ; 139.8 (C_{aro}) ; 135.7 (C=) ; 130.6 (CH_{aro}) ; 129.1 (CH_{aro}) ; 128.4 (CH_{aro}) ; 127.6 (CH_{aro}) ; 127.3 (=CH_2) ; 121.3 (CH_{aro}) ; 62.2 (S-C-S) ; 29.3 (CH_{2dit}) ; 24.3 (CH_{2dit}) ; 18.3 (CH_3)

45o : 2-méthyl, 2-(méthacrylate de méthyl)-1,3-dithiane



Rdt = 43%
n_D^{20} = 1.5227
ν_D = 39.8
Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle / 97% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.09 (ps, 1H) ; 5.54 (ps, 1H) ; 4.19 (s, 2H) ; 3.33-3.19 (m, 4H) ; 1.89 (ps, 3H) ; 1.73 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.7 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.9 (=CH_2) ; 71.7 (CH_2-O) ; 64.0 (S-C-S) ; 39.5 (CH_2) ; 27.5 (CH_3) ; 18.2 (CH_{3acry})
GC / MS : m / z (%) = 218 (3) ; 121 (9) ; 119 (100) ; 59 (16) ; 41 (15)

45p : 2-méthylthio, 2-(1'-méthacrylate d'éthyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 12%

n_D^{20} = 1.5521

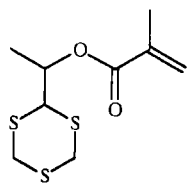
ν_D = 40.4

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.16 (ps, 1H) ; 5.6 (ps, 1H) ; 5.39 (q, J = 7Hz, 1H) ; 3.24 (m, 2H) ; 2.75 (m, 2H) ; 2.14 (s, 3H) ; 1.95 (s, 3H) ; 1.52 (d, J = 6Hz, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.2 (C=O) ; 136.0 (C=) ; 126.2 (=CH_2) ; 74.7 (CH-O) ; 66.2 (S-C-S) ; 27.1 (CH_2) ; 26.7 (CH_2) ; 24.6 (CH_2) ; 18.3 (CH_3) ; 16.7 (CH_3) ; 16.0 (CH_3)

45q : 2-(1'-méthacrylate d'éthyl-1')-1,3,5-trithiane



Rdt = 30%

n_D^{20} = 1.5790

ν_D = 36.9

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole

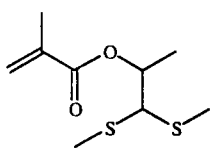
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.12 (ps, 1H) ; 5.58 (ps, 1H) ; 5.22 (m, 1H) ; 4.45 (d, J = 4.8Hz, 1H) ; 4.24-4.07 (m, 4H) ; 1.91 (s, 3H) ; 1.40 (d, J = 5.2Hz, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.2 (C=O) ; 135.7 (C=) ; 126.3 (=CH_2) ; 71.3 (CH_3-C-O) ; 55.2 (S-CH-S) ; 35.2 (S-CH_2-S) ; 34.9 (S-CH_2-S) ; 18.1 (CH_3) ; 17.3 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 250 (traces) ; 164 (100) ; 137(51) ; 91 (8) ; 69 (53) ; 41 (25)

I-5. La chaîne estérifiante comporte une fonction 1,3-dithioacétals ou tris(alkylthio)méthane

45a : (2-méthacrylate de propanal)-diméthylthiométhane



Rdt = 15%

n_D^{20} = 1.5083

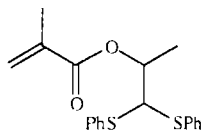
ν_D = 38.9

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.16 (ps, 1H) ; 5.6 (ps, 1H) ; 5.26 (m, 1H) ; 3.78 (m, 1H) ; 2.17 (m, 6H) ; 1.93 (s, 3H) ; 1.42 (m, 3H)

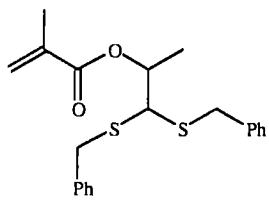
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.4 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 125.8 (=CH_2) ; 72.1 (CH-O) ; 59.1 (S-CH-S) ; 18.2 (CH_{3acry}) ; 17.5 (CH_3) ; 14.3 (CH_3) ; 14.1 (CH_3)

46b : (2-méthacrylate de propanal)-diphénylthiométhane



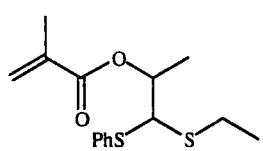
Rdt = 32%
n_D^{20} = 1.5903
ν_D = 27.6
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.3 (m, 10H) ; 6.07 (ps, 1H) ; 5.55 (ps, 1H) ; 5.29 (m, 1H) ; 4.63 (d, J = 3.5Hz, 1H) ; 1.9 (s, 3H) ; 1.52 (d, J = 7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.5 (C=O) ; 136.0 (C=) ; 134.3 (C_{aro}) ; 134.0 (C_{aro}) ; 132.9 (CH_{aro}) ; 132.1 (CH_{aro}) ; 129.0 (CH_{aro}) ; 129.0 (CH_{aro}) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 127.7 (CH_{aro}) ; 126.1 ($=CH_2$) ; 71.9 (H-C-O) ; 63.4 (S-C-S) ; 18.1 (CH_3) ; 16.6 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 344 (traces) ; 235 (35) ; 149 (11) ; 109 (9) ; 69 (100) ; 41 (31)

46c : (2-méthacrylate de propanal)-dibenzylthiométhane



Rdt = 20%
n_D^{20} = 1.5715
ν_D = 31.2
Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle / 97% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.26 (m, 10H) ; 6.09 (ps, 1H) ; 5.58 (ps, 1H) ; 5.22 (m, 1H) ; 3.76 (m, 4H) ; 3.61 (d, 1H) ; 1.92 (s, 3H) ; 1.32 (d, J = 6.2Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.4 (C=O) ; 137.7 (C_{aro}) ; 137.6 (C_{aro}) ; 136.1 (C=) ; 129.0 (CH_{aro}) ; 129.0 (CH_{aro}) ; 128.6 (CH_{aro}) ; 128.4 (CH_{aro}) ; 127.3 (CH_{aro}) ; 127.0 (CH_{aro}) ; 125.9 ($=CH_2$) ; 71.7 (CH-O) ; 53.7 (S-CH-S) ; 35.8 (CH_2) ; 35.6 (CH_2) ; 18.4 (CH_{3acry}) ; 16.9 (CH_3)

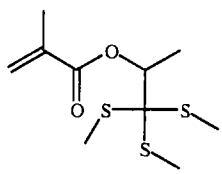
46d : (2-méthacrylate de propanal)-éthylthio, phénylthiométhane



Rdt = 23%
n_D^{20} = 1.5539
ν_D = 29.9
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle / 95% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.4 (m, 5H) ; 6.1 (ps, 1H) ; 5.6 (ps, 1H) ; 5.2 (m, 1H) ; 4.3 (m, 1H) ; 2.8 (m, 2H) ; 1.9 (s, 3H) ; 1.5 (m, 3H) ; 1.3 (m, 3H)

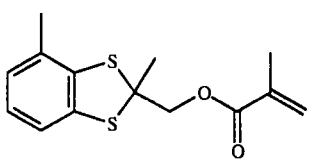
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) :
isomère 1 : 166.6 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 134.7 (C_{aro}) ; 132.9 (CH_{aro}) ; 132.1 (CH_{aro}) ; 129.0 (CH_{aro}) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 127.5 (CH_{aro}) ; 126.0 ($=CH_2$) ; 72.3 (CH-O) ; 59.7 (S-CH-S) ; 26.4 (CH_2) ; 18.2 (CH_3) ; 16.9 (CH_3) ; 14.4 (CH_3)
isomère 2 : 166.5 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 134.6 (C_{aro}) ; 132.9 (CH_{aro}) ; 131.7 (CH_{aro}) ; 129.0 (CH_{aro}) ; 127.7 (CH_{aro}) ; 127.3 (CH_{aro}) ; 126.0 ($=CH_2$) ; 72.2 (CH-O) ; 58.3 (S-CH-S) ; 26.1 (CH_2) ; 18.1 (CH_3) ; 16.6 (CH_3) ; 14.3 (CH_3)
GC / MS : 2 isomères
isomère 1 : m / z (%) = 296 (trace) ; 210 (4) ; 187 (29) ; 145 (2) ; 101 (9) ; 69 (100) ; 41 (19)
isomère 2 : m / z (%) = 296 (trace) ; 210 (3) ; 187 (32) ; 183 (5) ; 145 (5) ; 101 (4) ; 69 (100) ; 41 (16)

46e : (2-méthacrylate de propanal)-tris(méthylthio)méthane



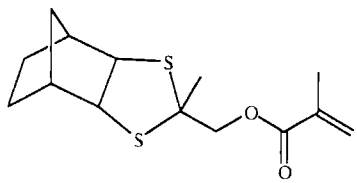
Rdt = 36%
n_D^{20} = 1.5394
ν_D = 36.7
Eluant de purification : 1% éther / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.13 (ps, 1H) ; 5.61 (ps, 1H) ; 5.28 (q, J = 6.1 Hz, 1H) ; 2.21 (s, 9H) ; 1.89 (ps, 3H) ; 1.58 (d, J = 6Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.3 (C=O) ; 136.0 (C=) ; 126.0 ($=CH_2$) ; 75.2 (CH-O) ; 74.2 (S-C(S)-S) ; 18.9 (CH_3) ; 17.2 (CH_3) ; 14.3 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 219 (64) ; 171 (6) ; 153 (23) ; 118 (7) ; 69 (100) ;41 (36)

46f : 2-méthyl-2-méthacrylate de méthyl-5-méthyl-(1,3-benzodithiol)



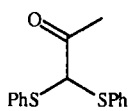
Rdt = 38%
n_D^{20} = 1.5706
ν_D = 27.5
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.01 (m, 2H) ; 6.82 (m, 1H) ; 6.03 (ps, 1H) ; 5.56 (ps, 1H) ; 4.38 (s, 2H) ; 2.25 (s, 3H) ; 1.90 (ps, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.6 (C=O) ; 137.7 (CH_{aro}) ; 135.7 (CH_{aro}) ; 135.6 (C=) ; 134.2 (CH_{aro}) ; 126.2 (C_{aro}) ; 126.1 ($=CH_2$) ; 124.3 (C_{aro}) ; 124.0 (C_{aro}) ; 70.9 (CH_2-O) ; 65.6 (S-C-S) ; 25.4 (CH_3) ; 21.9 (CH_3) ; 18.8 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 280 (9) ; 181 (100) ; 147 (9) ; 91 (4) ; 69 (9) ; 41 (10)

46g : 4-méthyl-4-méthacrylate de méthyl-3,5-trithiatricyclo [5.2.1.0$^{(2,6)}$] décane



Rdt = 30%
n_D^{20} = 1.5294
ν_D = 37.6
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : endo / exo
isomère 1 : 6.16 (ps, 1H) ; 5.59 (ps, 1H) ; 4.46 (s, 2H) ; 3.81 (m, 2H) ; 2.23 (m, 2H) ; 1.95 (s, 3H) ; 1.76 (s, 3H) ; 1.51-1.13 (m, 6H)
isomère 2 : 6.16 (ps, 1H) ; 5.59 (ps, 1H) ; 4.18 (s, 2H) ; 3.69 (m, 2H) ; 2.23 (m, 2H) ; 1.95 (s, 3H) , 1.66 (s, 3H) ; 1.51-1.13 (m, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) :
isomère 1 : 166.9 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 126.1 (=CH_2) ; 70.8 (CH_2-O) ; 65.9 (S-C-S) ; 62.2 (H-C-S) ; 42.0 (CH) ; 31.8 (CH_3) ; 31.6 (CH_2) ; 27.4 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
isomère 2 : 166. 5 (C=O) ; 135.7 (C=) ; 125.8 (=CH_2) ; 70.0 (CH_2-O) ; 64.5 (S-C-S) ; 61.5 (H-C-S) ; 41.8 (CH) ; 31.8 (CH_3) ; 31.6 (CH_2) ; 27.3 (CH_2) ; 18.0 (CH_3)
GC / MS :
isomère 1 : m / z (%) = 284 (4) ; 187 (12) ; 185 (100) ; 127 (4) ; 93 (6) ; 59 (19) ; 41 (9)
isomère 2 : m / z (%) = 284 (6) ; 187 (12) ; 185 (100) ; 151 (2) ; 127 (4) ; 93 (7) ; 69 (19) ; 41 (12)

47 : (2-oxopropanal)-diphényldithioacétal



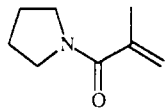
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.33 (m, 10H) ; 4.89 (s, 1H) ; 2.35 (s, 3H)
GC / MS : m / z (%) = 274 (9) ; 232 (20) ; 231 (100) ; 165 (15) ; 153 (14) ; 121 (22) ; 77 (14) ; 43 (9)

II- Synthèse de méthacrylamides par condensation du chlorure de méthacryloyle sur une amine

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole d'amine, 0.1 mole de triéthylamine et 800 ppm d'EMHQ en solution dans 20 ml de chloroforme. Le mélange est refroidit à 0°C. On additionne 0.11 mole de chlorure de méthacryloyle en solution dans 20 ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0°C. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 48 heures.

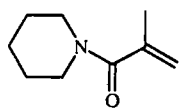
A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel est filtré, séché sur sulfate de sodium et concentré sous pression réduite. Le dérivé méthacrylamide ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice.

48a : méthacrylamide de pyrrolidinyle



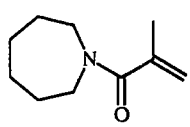
Rdt = 75%
n_D^{20} = 1.4799
ν_D = 38.8
Eluant de purification : 50% acétate d'éthyle / 50% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 5.0 (m, 1H) ; 4.9 (m, 1H) ; 3.3 (m, 4H) ; 1.8 (m, 4H) ; 1.8 (ps, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 169.8 (C=O) ; 141.1 (C=) ; 115.3 (=CH_2) ; 48.0 (CH_2) ; 25.6 (CH_2) ; 19.3 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 139 (86) ; 98 (16) ; 69 (100) ; 41 (90)

48b : méthacrylamide de pipéridinyle



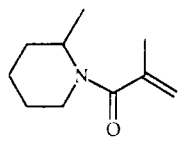
Rdt = 90%
n_D^{20} = 1.4823
ν_D = 42.5
Eluant de purification : 50% acétate d'éthyle / 50% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.8 (m, 1H) ; 4.7 (m, 1H) ; 3.2 (m, 4H) ; 1.6 (ps, 3H) ; 1.4-1.2 (m, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 170.2 (C=O) ; 140.2 (C=) ; 113.6 (CH_2) ; 59.5 (CH_2) ; 23.9 (CH_2) ; 23.9 (CH_2) ; 19.8 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 153 (69) ; 152 (100) ; 110 (15) ; 69 (72) ; 41 (40)

48c : méthacrylamide d'hexaméthylèneiminyle



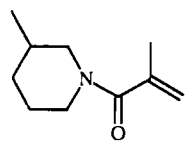
Rdt = 82%
n_D^{20} = 1.4847
ν_D = 41.9
Eluant de purification : 50% acétate d'éthyle / 50% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.8 (m,1H) ; 4.7 (m,1H) ; 3.2 (m,4H) ; 1.7 (ps,3H) ; 1.4-1.2 (m,8H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 171.7 (C=O) ; 140.9 (C=) ; 113.5 (=CH_2) ; 48.2 (CH_2) ; 45.0 (CH_2) ; 29.1 (CH_2) ; 27.1 (CH_2) ; 26.6 (CH_2) ; 25.7 (CH_2) ; 20.3 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 167 (38) ; 166 (40) ; 152 (21) ; 110 (15) ; 69 (100) ; 41 (74)

48d : méthacrylamide de 2-méthyl-pipéridinyle



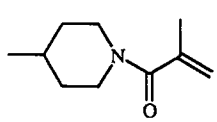
Rdt = 61%
n_D^{20} = 1.4775
ν_D = 31.0
Eluant de purification : 50% acétate d'éthyle / 50% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.8 (m, 1H) ; 4.7 (m, 1H) ; 2.6 (m, 3H) ; 1.8-1.0 (m, 6H) ; 1.7 (ps, 3H) ; 0.9 (m, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 170.3 (C=O) ; 140.7 (C=) ; 113.0 (=CH_2) ; 59.5 (CH_2) ; 59.4 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 19.9 (CH_3) ; 18.2 (CH_2) ; 18.2 (CH_2) ; 13.4(CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 167 (32) ; 166 (6) ; 152 (85) ; 69 (100)

48e : méthacrylamide de 3-méthyl-pipéridinyle



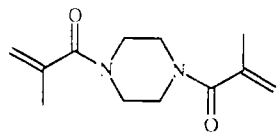
Rdt = 68%
n_D^{20} = 1.4737
ν_D = 31.5
Eluant de purification : 50% acétate d'éthyle / 50% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.7 (m, 1H) ; 4.6 (m, 1H) ; 3.6-2.5 (m, 4H) ; 1.6 (ps, 3H) ; 1.6-1.0 (m, 5H) ; 0.8 (m, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 169.6 (C=O) ; 139.9 (C=) ; 113.3 (=CH_2) ; 59.1 (CH_2) ; 53.1 (CH_2) ; 32.1 (CH_2) ; 31.0 (CH_2) ; 31.0 (CH_2) ; 19.5 (CH_3) ; 13.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 167 (69) ; 166 (84) ; 110 (24) ; 69 (100)

48f : méthacrylamide de 4-méthyl-pipéridinyle



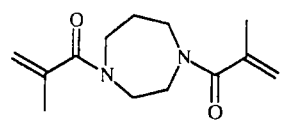
Rdt = 65%
n_D^{20} = 1.4789
ν_D = 30.4
Eluant de purification : 50% acétate d'éthyle / 50% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.8 (m,1H) ; 4.7 (m,1H) ; 2.6 (m,4H) ; 1.8-1.0 (m,5H) ; 1.7 (ps,3H) ; 0.9 (m,3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 170.2 (C=O) ; 140.3 (C=) ; 113.8 (=CH_2) ; 59.5 (CH_2) ; 30.5 (CH_2) ; 30.1 (CH) ; 19.8 (CH_2); 13.5 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 167 (55) ; 166 (85) ; 152 (28) ; 69 (100)

48g : bis-méthacrylamide de pipérazinyle



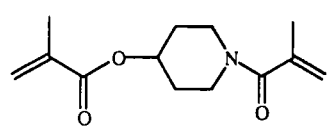
Rdt = 75%
Point de fusion : 116°C
Eluant de purification : 80% acétate d'éthyle / 20% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 5.2 (m,1H) ; 5.0 (m,1H) ; 3.6 (m, 4H) ; 2.0 (m, 5H) ; 0.9 (m,3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 171.4 (C=O) ; 139.8 (C=) ; 116.1 (=CH_2) ; 50.6 (CH_2) ; 20.4 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 222 (4) ; 153 (10) ; 124 (10) ; 69 (100)

48h : bis-méthacrylamide de 1,4-diazépine



Rdt = 65%
n_D^{20} = 1.5032
ν_D = 37.7
Eluant de purification : 50% acétate d'éthyle / 50% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.8 (m, 1H) ; 4.7 (m, 1H) ; 2.6 (m, 3H) ; 3.4-3.1 (m, 8H) ; 1.6-1.1 (m, 2H) ; 1.6 (ps, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 171.4 (C=O) ; 139.9 (C=) ; 114.4 (=CH_2) ; 49.1 (CH_2) ; 46.6 (CH_2) ; 45.5 (CH_2) ; 42.4 (CH_2) ; 23.5 (CH_2) ; 19.6 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 236 (5) ; 221 (5) ; 167 (6) ; 150 (10) ; 124 (16) ; 69 (100) ; 41 (55)

48i : N-méthacryloyl-4-méthacryloyloxy-pipéridine



Rdt = 55%
n_D^{20} = 1.4950
ν_D = 41.5
Eluant de purification : 98% acétate d'éthyle / 2% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.2 (m, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 5.2 (m, 1H) ; 5.1 (m, 1H) ; 5.0 (m, 1H) ; 3.5 (m, 4H) ; 2.0 (ps, 6H) ; 1.8 (m, 4H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) :
GC / MS : m / z (%) = 237 (20) ; 151 (42) ; 150 (35) ; 136 (12) ; 110 (22) ; 82 (44) ; 69 (100) ; 41 (72)

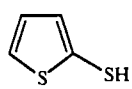
I- Synthèse de mercaptans

I-1. Préparation du 2-thiophènethiol

Dans un tricol équipé d'une ampoule à brome, sous agitation et sous atmosphère d'azote, on introduit 90 ml de tétrahydrofurane fraîchement distillé sur sodium et 0.1 mole (1,01éq.) de thiophène. On refroidit le mélange à -40°C et on additionne goutte à goutte sur une période de 5 minutes, 0.099 mole (1éq.) de n-butyllithium (1.6 M dans l'hexane). La température est maintenue entre -30 et -20°C durant 1 heure ; puis on refroidit à -70°C afin d'ajouter en une seule fois, 0.1 mole de soufre. Après 30 minutes, on laisse remonter la température à -10°C, et la solution jaune est versée avec précaution sur un mélange eau-glace (150 ml) afin de dissoudre le sel de lithium du thiol et de détruire le thiophène lithium n'ayant pas réagi.

La phase organique (hexane) est extraite avec 3 fois 15 ml d'eau. Les phases aqueuses sont combinées, acidifiées avec précaution avec une solution d'acide sulfurique 4 N et extraites avec 3 fois 30 ml d'éther. Les phases éthérées sont lavées avec 2 fois 15 ml d'eau, séchées sur sulfate de sodium, et concentrées sous pression réduite. On obtient une huile brune qui est purifiée par distillation sous pression réduite.

49 : 2-thiophènethiol



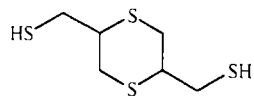
Rdt = 60%
Eb = 60°C / 8 mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.3 (m, 1H) ; 7.12 (m, 1H) ; 6.96 (m, 1H) ; 3.55 (s, 1H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 135.6 (C-H_{aro}) ; 134.1 (C-H_{aro}) ; 127.6 (C-H_{aro}) ; 124.6 (C_{aro}-SH)

I-2. Synthèse du 2,5-dimercaptométhyl-1,4-dithiane

Dans un tricol, on introduit 20 g (0.136 mole) de diallyldisulfide dans 180 ml de dichlorométhane. La solution est refroidie à -78°C, et on additionne goutte à goutte 6.03 g (0.037 mole) de brome sur une période d'1 heure. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 7 heures à une température de -20°C. A l'issue de cette période, le solvant est évaporé. On obtient une huile à laquelle on additionne 25 ml d'éthanol et 5.74 g (0.0754 mole) de thiourée ; le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 1 heure et demi. Le précipité formé est filtré, lavé à l'éthanol puis séché. Le sel de thiouronium est mis en solution dans 20 ml d'eau et le mélange réactionnel est porté à reflux. On additionne alors sous atmosphère d'azote 15.4 g d'une solution de soude à 15% sur une période d'1 heure. On maintient le reflux encore pendant 1 heure.

Le mélange réactionnel est refroidi, puis acidifié avec une solution d'acide chlorhydrique 6 N et enfin extrait au benzène. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, puis concentrée sous pression réduite.

51 : 2,5-dimercaptométhyl 1,4-dithiane



Rdt = 4%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.04 (m, 5H) ; 1.64 (t, 1H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 41.9 (CH) ; 30.9 (CH_2SH) ; 28.1 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 212 (52) ; 178 (39) ; 131 (89) ; 105 (39) ; 73 (100) ; 45 (54)

I-3. Réaction de bromation d'un alcool

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 0.05 mole d'alcool et 60 ml de dichlorométhane. La température est abaissée à -10°C. On ajoute alors goutte à goutte 0.018 mole de tribromure de phosphore tout en maintenant la température inférieure à 20°C. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 18 heures.

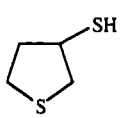
En fin de réaction, la température est abaissée à -10°C et on extrait le mélange à l'éther de pétrole. La phase organique est lavée successivement avec une solution saturée de chlorure de sodium et avec de l'eau, puis elle est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite.

I-4. Synthèse de mercaptans à partir d'alcools : utilisation du réactif de Lawesson

Sous atmosphère d'azote, on introduit 20 mmoles (1éq.) d'alcool dans 60 ml de toluène ainsi que 11 mmoles (0.55 éq.) de réactif de Lawesson. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 4 à 5 heures. Le suivi réactionnel s'effectue par chromatographie sur couche mince.

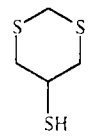
Après disparition de l'alcool, le mélange réactionnel est repris avec 100 ml d'eau et extrait avec 2 fois 50 ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont combinées, séchées sur sulfate de sodium, puis concentrées sous pression réduite. Les mercaptans ainsi obtenus sont utilisés sans être purifiés.

53a : thiacyclopentan-3-thiol



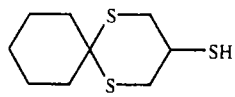
GC / MS : m / z (%) = 120 (100) ; 85 (39) ; 73 (16) ; 60 (21) ; 45 (36)

53b : 1,3-dithiacyclohexan-5-thiol



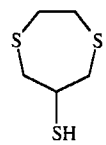
GC / MS : m / z (%)= 152 (100) ; 105 (84) ; 73 (46) ; 59 (33)

53c : 2-cyclohexyl-1,3-dithiacyclohexan-5-thiol



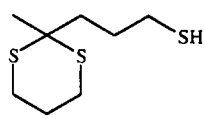
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.87 (m, 4H) ; 3.25 (m, 2H) ; 2.03 (m, 4H) ; 1.65 (m, 4H) ; 1.38 (m, 2H)
GC / MS : m / z (%) = 253 (4) ; 220 (100) ; 177 (100) ; 146 (80) ; 114 (30) ; 81 (31) ; 58 (2)

53d : 1,4-dithiacycloheptan-6-thiol



GC / MS : m / z (%) = 166 (100) ; 132 (22) ; 119 (81) ; 91 (34) ; 73 (20) ; 45 (26)

53e : 2-méthyl, 2-(3'-mercaptopropyl-1')-1,3-dithiane



RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 3.48 (t, 2H) ; 2.75 (m, 4H) ; 1.90 (m, 6H) ; 1.54 (s, 3H)
GC / MS : m / z (%) = 208 (12) ; 161 (2) ; 133 (20) ; 101 (100) ; 74 (18) ; 45 (5)

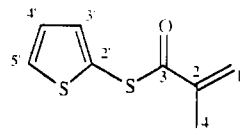
II- Réaction de thioestérification

II-1. Procédé utilisant le chlorure de méthacryloyle : condensation du chlorure de méthacryloyle sur un mercaptan en présence d'une amine tertiaire

Dans un réacteur muni d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et sous atmosphère d'azote, on introduit 55 mmoles de chlorure de méthacryloyle dilué dans 25 ml de solvant (acétonitrile, acétone ou toluène) auquel on ajoute 800 ppm d'EMHQ. On refroidit le mélange réactionnel à -10°C, et on ajoute goutte à goutte le mélange : mercaptan (50 mmoles) / triéthylamine (55 mmoles) diluée dans 10 ml de solvant. L'agitation est maintenue à la même température pendant 5 heures.

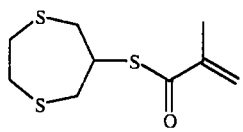
Après filtration du sel formé, le solvant est éliminé. Le résidu est repris au dichlorométhane, puis lavé avec une solution d'hydroxyde de sodium 0.5 N. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite. Les thioesters méthacryliques ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

55a : 2-thiométhacrylate de thiophène



Rdt = 25%
n_D^{20} = 1.6010
Eluant de purification : 100% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.21 (ps, 1H) ; 5.8 (d, J_{HH} = 1.2Hz, 1H) ; 7.6 $H_{5'}$ (dd, $J_{5'4'}$ = 5.1Hz, $J_{5'3'}$ = 1.1Hz, 1H) ; 7.2 $H_{3'}$ (dd, $J_{3'5'}$ = 1.1Hz, $J_{3'4'}$ = 3.6Hz, 1H) ; 7.1 $H_{4'}$ (dd, $J_{5'4'}$ = 5.1Hz, $J_{4'3'}$ = 3.6Hz, 1H) ; 2 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 190.9 (C=O) ; 142.8 (C=) ; 142.9 (CH_2=) ; 136.1 ($C_{2'}$) ; 136.1 ($C_{3'}$) ; 132 ($C_{5'}$) ; 127.9 ($C_{4'}$) ; 18.1 (CH_3).
RMN 2D permet une attribution Carbone Hydrogène : δ (^{1}H, ^{13}C) :
C_1 : 124.5 ppm ↔ H_1 : 6.2 et 5.8 ppm
$C_{4'}$: 127.9 ppm ↔ H_4 : 7.2 ppm
$C_{5'}$: 132 ppm ↔ H_5 : 7.6 ppm
$C_{3'}$: 136.1ppm ↔ H_5 : 7.3 ppm
GC / MS : m / z (%) = 148 (18) ; 115 (18) ; 69 (100) ; 45 (32) ; 41 (95)

55b : 6-thiométhacrylate de 1,4-dithiacycloheptane



Rdt = 30%
n_D^{20} = 1.5927
ν_D = 33.9
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.1 (m, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 3.3 (m, 1H) ; 3.2-2.7 (m, 8H) ; 2 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 192.4 (C=O) ; 143.3 (C=) ; 123.7 (CH_2=) ; 40.2 (CH-S) ; 38.5 (CH_2) ; 33.5 (CH_2) ; 30 (CH_2) ; 28.8 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 234 (12) ; 165 (100) ; 132 (74) ; 119 (18) ; 105 (20) ; 91 (10) ; 69 (26) ; 45 (10)

II-2. Procédé utilisant l'acide méthacrylique

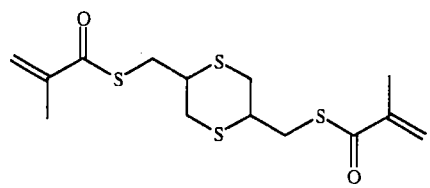
II-2.1. Réaction d'un mercaptan sur l'acide méthacrylique en présence de dicyclohexylecarbodiimide et diméthylaminopyridine

Dans un tricol, on introduit 32 mmoles d'acide méthacrylique et 800 ppm d'EMHQ dans 50 ml de dichlorométhane sous agitation. On additionne goutte à goutte 32 mmoles de mercaptan et une quantité catalytique de diméthylaminopyridine (DMAP) (5% en masse par rapport à l'acide). Le mélange réactionnel est alors refroidi à 0°C et on ajoute 32 mmoles de dicyclohéxylcarbodiimide (DCC). L'agitation est maintenue à 0°C pendant 5 minutes, puis 5 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré pour éliminer la dicyclohexylurée formée.

Le filtrat est repris avec du dichlorométhane puis la phase organique est lavée successivement avec une solution d'acide chlorhydrique 0.5 N et une solution d'hydroxyde de sodium 0.5 N.

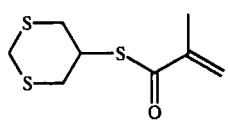
La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite. Les thioesters méthacryliques ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

55c : (2,5-dithiométhacrylate de méthyl) du 1,4-dithiane



Rdt = 61%
n_D^{20} = 1.5984
ν_D = 30.5
Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle / 97% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.10 (ps, 2H) ; 5.62 (ps, 2H) ; 3.28 (d, 4H) ; 3.08-2.9 (m, 6H) ; 1.97 (ps, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 192.4 (C=O) ; 143.3 (C=) ; 123.7 (CH_2=) ; 40.0 (CH-S) ; 32.4 (CH_2-S) ; 31.7 (CH_{2cycle}-S) ; 18.0 (CH_3)

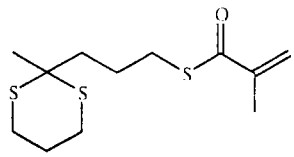
55d : 5-thiométhacrylate du 1,3-dithiane



Rdt = 33%
n_D^{20} = 1.5960
ν_D = 31.6
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.082 (ps, 1H) ; 5.61 (ps, 1H) ; 3.9 (m, 3H) ; 3.16 (m, 4H) ; 1.95 (s, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 192.5 (C=O) ; 143.2 (C=) ; 123.7 (=CH_2) ; 53.4 (H-C-S) ; 42.0 (S-C-S) ; 34.1 (CH_2S) ; 33.4 (CH_2S) ; 18.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 220 (22) ; 174 (8) ; 151 (48) ; 118 (100) ; 105 (42) ; 69 (68) ; 59 (6)

55e : 2-méthyl, 2-(3'-thiométhacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 48%
n_D^{20} = 1.5695
v_D = 33.6
Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle / 99% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.07 (ps, 1H) ; 5.57 (ps, 1H) ; 2.96 (t, J = 7Hz, 2H) ; 2.82 (m, 4H) ; 2.01-1.92 (m, 4H) ; 1.97 (ps, 3H) ; 1.79 (m, 2H) ; 1.57 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 193.2 (C=O) ; 143.6 (C=) ; 122.9 (=CH_2) ; 48.6 (CH_2-S) ; 40.3 (S-C-S) ; 28.7 (CH_2) ; 26.4 (CH_2) ; 25.1 (CH_2) ; 24.8 (CH_2) ; 27.7 (CH_3) ; 18.3 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 276 (8) ; 207 (100) ; 175 (3) ; 133 (52) ; 101 (70) ; 69 (22) ; 41 (18)

II-2.2. Réaction entre l'acide méthacrylique et le carbonyldiimidazole

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant , d'un thermomètre, et d'une ampoule à brome, on introduit sous atmosphère d'azote un mélange de 33 mmoles de carbonylimidazole et 33 mmoles d'acide méthacrylique dans 150 ml de diméthylformamide. La solution stabilisée avec 500 ppm d'EMHQ est agitée pendant 2 heures à -10°C. A l'issue de cette période, on ajoute 33 mmoles de mercaptans et l'agitation est maintenue pendant 30 minutes à -10°C.

Après addition d'acétate d'éthyle, la phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée sous pression réduite.

II-2.3. Réaction entre l'acide méthacrylique et le mercaptate de thallium

II-2.3.1. Préparation du mercaptate de thallium

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous atmosphère d'azote 20 mmoles d'éthylate de thallium en solution dans 20 ml de toluène. On additionne 20 mmoles de mercaptan sur une période de 15 minutes et l'agitation est maintenue pendant 1 heure. Le précipité obtenu est filtré puis lavé avec 100 ml de pentane.

II-2.3.2. Réaction entre le mercaptate de thallium et l'AMA

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on place sous courant d'azote 20 mmoles d'acide méthacrylique, 31 mmoles de triéthylamine et 500 ppm d'EMHQ en solution dans 80 ml de tétrahydrofurane anhydre.

On additionne sur une période de 5 minutes 21 mmoles de diéthylchlorophosphate et on maintient l'agitation pendant 4 heures à température ambiante.

Le mélange réactionnel est filtré sous courant d'azote afin d'éliminer le précipité de sel d'ammonium formé. Au filtrat récupéré, on ajoute par portion, sous azote et sous agitation 20 mmoles du sel de thallium précédemment synthétisé. L'agitation est poursuivie pendant 12 heures. Le précipité obtenu est filtré puis lavé avec du tétrahydrofurane. Le filtrat est séché sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite.

II-3. Procédé utilisant l'anhydride méthacrylique

II-3.1. Réaction entre l'$(AMA)_2O$ et le thiol en présence de $CoBr_2$

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit sous atmosphère d'azote et à température ambiante 26 mmoles d'anhydride méthacrylique et 50 mg de bromure de cobalt en solution dans 30 ml d'acétonitrile. Au mélange réactionnel, stabilisé avec 500 ppm d'EMHQ, on additionne 26 mmoles de mercaptan. L'agitation est maintenue pendant 2 heures, puis le solvant est évaporé.

Le résidu est repris à l'éther et la phase organique est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite.

II-3.2. Réaction entre l'$(AMA)_2O$ et le thiol en présence de soude

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 24 mmoles (1.2éq.) d'anhydride méthacrylique dans 30 ml de méthyltertiobutyléther. A cette solution vigoureusement agitée à une température de 0°C, on additionne lentement 20 mmoles de thiol en solution dans 20 ml d'une solution à 10% de soude. Après cette addition, l'agitation est maintenue pendant 3 heures à 40°C.

La phase organique est séparée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite.

F- SYNTHESE DE BICYCLES SOUFRES

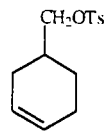
I- Synthèse de l'endo-4-bromo-7-thiabicyclo [3.2.1] octane

I-1. Réaction de tosylation

Dans un réacteur de 250 ml, équipé d'une agitation magnétique et d'un thermomètre, on introduit 5 g (4.4 mmoles) de 1-hydroxyméthyl cyclohex-3-ène dans 40 ml de pyridine fraîchement distillée. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C, puis on ajoute 1.15 éq. (5.12 mmoles) de chlorure de tosyle par grande portion. Après quelques minutes, un précipité blanc apparaît et le mélange réactionnel sera placé pendant 18 heures au réfrigérateur.

Après cette période, on ajoute au mélange réactionnel de l'acétate d'éthyle et quelques millilitres d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5%. On laisse agiter pendant 5 minutes afin de dissoudre le sel de pyridinium formé. On extrait au chloroforme. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, puis la phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, et le solvant est évaporé sous pression réduite. L'alcool tosylé obtenu est purifié par recristallisation dans un mélange éther / éther de pétrole.

56a : tosylate de 4-hydroxyméthyl cyclohexène



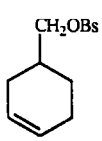
Rdt = 95%
F = 30°C
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.77-7.32 (m, 4H) ; 5.57 (m, 2H) ; 3.87 (d, J = 7Hz, 2H) ; 2.42 (s, 3H) ; 1.99-1.96 (m, 4H) ; 1.52-1.48 (m, 2H) ; 1.24-1.22 (m, 1H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 132.8 (C_{aro}) ; 127.7 (C_{aro}) ; 129.7 (C_{aro}) ; 144.6 (C_{aro}) ; 126.8 (CH=) ; 124.8 (CH=) ; 74.2 (CH_2-O) ; 32.9 (CH) ; 27.4 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 23.8 (CH_2) ; 21.4 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 155 (6) ; 94 (48) ; 91 (75) ; 79 (100) ; 39 (35)

I-2. Réaction de brosylation

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique et d'un thermomètre, on introduit 5g (4.4 mmoles) de 1-hydroxyméthylcyclohex-3-ène, dans 40 ml de pyridine fraîchement distillée. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C, puis on ajoute d'un coup (5.3 mmoles) 1.2 éq. de chlorure de brosyle. Le mélange réactionnel est placé 48 heures au réfrigérateur . Le mélange est versé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique glacée sous forte agitation.

Le mélange réactionnel est extrait avec de l'éther puis la phase organique est lavée avec une solution glacée d'acide chlorhydrique (50% eau / 50% HCl) et séchée sur sulfate de sodium, et concentrée sous pression réduite. La purification s'effectue par recristallisation dans un mélange éther / éther de pétrole.

56b : brosylate de 4-hydroxyméthyl cyclohexène



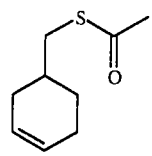
Rdt = 80%
F = 33-35°C
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.8-7.7 (m, 4H) AA'XX' ; 5.55 (m, 2H) ; 3.89 (d, J = 6.4Hz, 2H) ; 2 (m, 4H) ; 1.8 (m, 2H) ; 1.2 (m, 1H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 134.4 (C_{aro}-Br) ; 132.3 (CH_{aro}) ; 129.3 (CH_{aro}) ; 128.9 (C_{aro}) ; 126.5 (CH=) ; 124.4 (CH=) ; 74.4 (CH_2O) ; 32.6 (CH_{cycle}) ; 27.0 (CH_2) ; 24.1 (CH_2) ; 23.5 (CH_2)

I-3. Réaction de substitution du groupement tosyle par l'acide thioacétique

Dans un tricol, on introduit 20 g (60.5 mmoles) de 3-cyclohexénylméthyl-para-bromobenzène sulfonate dans 100 ml de chloroforme. A cette solution, on ajoute goutte à goutte 25 ml de méthanol anhydre (fraîchement distillé sur magnésium) contenant 4.62 ml (6.55 mmoles) d'acide thioacétique et 3.62 g (6.45 mmoles) d'hydroxyde de potassium.

Après 24 heures d'agitation à reflux, le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le précipité de para bromobenzène sulfonate de potassium. Le méthanol est ensuite éliminé par évaporation sous pression réduite. L'huile jaune ainsi obtenue est reprise avec 25 ml d'eau et 50 ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée successivement avec 25 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec 2 fois 25 ml d'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice.

57 : 3-cyclohexènylméthyl thioacétate



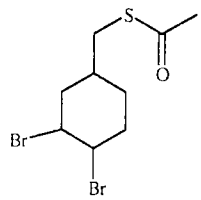
Rdt = 73%
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle / 98% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 5.57 (ps, 2H) ; 2.81 (d, J = 6.1Hz, 2H) ; 2.26 (s, 3H) ; 1.97 (m, 4H) ; 1.7 (m, 2H) ; 1.25 (m, 1H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 195.4 (C=O) ; 126.7 (CH=) ; 125.4 (CH=) ; 34.8 (CH_2S) ; 33.6 (CH) ; 30.7 (CH_2) ; 30.4 (CH_3) ; 27.7 (CH_2) ; 24.6 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 170 (1) ; 127 (76) ; 93 (38) ; 79 (62) ; 43 (100)

I-4. Réaction de bromation d'une liaison éthylénique en milieu radicalaire

Dans un tricol, on introduit 10 g (58.7 mmoles) de 3-cyclohexényl méthyl thioacétate dans 50 ml de tétrachlorure de carbone. On additionne alors goutte à goutte et à une température de 0°C, 9.62 g (60 mmoles) de brome sur une période de 30 minutes puis on maintient l'agitation pendant 1 heure.

Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est lavé avec 25 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. La phase organique est alors séchée sur sulfate de sodium, filtrée, puis concentrée sous pression réduite. Le produit dibromé obtenu est purifié par distillation sous pression réduite.

58 : 3,4-dibromocyclohexènyl méthylthioacétate



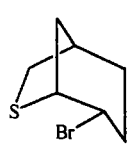
Rdt = 40%
Eb = 180°C / 15mbar
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.7 (m, 2H) ; 2.8 (m, 2H) ; 2.2-1.4 (m, 7H) ; 2.34 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 195.2 (C=O) ; 52.6 (CHBr) ; 52.7 (CHBr) ; 34.5 (CH_2S) ; 33.6 (CH_2) ; 32.0 (CH_3) ; 30.6 (CH) ; 28.1 (CH_2) ; 25.9 (CH_2)
GC / MS : 2 isomères
33% : m / z (%) = 127 (22) ; 93 (23) ; 79 (17)
66% : m / z (%) = 127 (34) ; 93 (40) ; 79 (33)

I-5. Réaction de cyclisation

Dans un tricol, on introduit sous atmosphère d'azote et sous agitation 3.75 g (67 mmoles) d'hydroxyde de potassium dans 150 ml de méthanol anhydre. Le mélange réactionnel est porté à reflux puis on additionne 8.75 g (26.5 mmoles) de 3,4-dibromocyclohexényl thioacétate. Le reflux est maintenu pendant 24 heures puis à nouveau on additionne 9.25 g (28 mmoles) de 3,4-dibromocyclohexényl thioacétate dans 50 ml de méthanol et 25 ml de dichlorométhane, puis 4.37 g (78 mmoles) d'hydroxyde de potassium dans 25 ml de méthanol 20 heures après la dernière addition d'hydroxyde de potassium (le temps de réaction total étant de 68 heures).

Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit obtenu est repris avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée 2 fois à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium, et évaporée sous pression réduite.

59 : endo-4-bromo-7-thiabicyclo [3.2.1] octane



Rdt = 62%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.22 (m, 1H) ; 3.85 (m, 1H) ; 3.1-2.98 (m, 1H) ; 2.6 (m, 2H) ; 2.2-1.4 (m, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 55.5 (CHBr) ; 54.4 (CH-S) ; 42.5 (CH_2S) ; 35.0 (CH) ; 34.6 (CH_2) ; 32.0 (CH_2) ; 30.1 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 208 (13) ; 206 (12) ; 127 (100) ; 93 (54) ; 85 (45) ; 39 (22)

I-6. Réaction de substitution du brome par le MAK en catalyse par transfert de phase (liquide / liquide : $CHCl_3$ / H_2O, tétrabutylammonium hydrogénosulfate)

Dans un tricol, on solubilise 100 mmoles du sel de potassium de l'acide méthacrylique dans un minimum d'eau. On y ajoute 70 mmoles d'endo-4-bromo-7-thiabicyclo [3.2.1] octane dans 50 ml de chloroforme et 10% en mole de tétrabutylammonium hydrogénosulfate. La solution est ensuite portée à reflux pendant 20 heures.

Le mélange réactionnel est repris avec du dichlorométhane ; la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, et concentrée sous pression réduite.

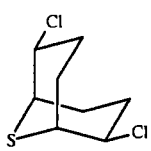
II- Synthèse de l'(endo, endo)-9-thiabicyclo [3.3.1] nonane-2,6-diol

II-1. Réaction d'addition transannulaire de SCl_2 sur le 1,5-cyclooctadiène

Dans un tricol, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 0.5 mole de 1,5-cyclooctadiène dans 500 ml de dichlorométhane sous atmosphère inerte. A cette solution placée sous vive agitation, et à une température de -50 à -60°C, on additionne lentement sur une période de 2 heures, 0.5 mole de dichlorosulfure fraîchement distillé dans 250 ml de dichlorométhane. Pendant l'addition, la température ne doit pas dépasser -50°C. On laisse ensuite remonter la température jusqu'à température ambiante, puis on filtre la solution pour récupérer une petite quantité d'un solide blanc.

Le filtrat est lavé 3 fois avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis séché sur sulfate de sodium. Le solvant est concentré sous pression réduite ; on obtient ainsi le 2,6-dichloro-9-thiabicyclo [3.3.1] nonane sous la forme d'un solide jaune.

61 : 2,6-dichloro-9-thiabicyclo [3.3.1] nonane



rdt = 97%
F = 100°C
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 2.38-2.18 (m, 6H) ; 2.7-2.65 (m, 2H) ; 2.88-2.85 (m, 2H) ; 4.75-4.68 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 62.4 (CH) ; 36.9 (CH) ; 32.5 (CH_2) ; 28.0 (CH_2)
GC / MS : m / z (%) = 212 (32) ; 175 (100) ; 161 (2) ; 139 (24) ; 121 (4) ; 113 (14) ; 105 (26) ; 85 (26) ; 79 (24) ; 60 (14) ; 45 (22) ; 39 (26)

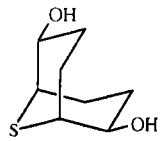
II.2. Réaction d'hydrolyse du dérivé chloré : obtention de l'(endo, endo)-9-thiabicyclo[3.3.1]nonane-2,6-diol

Dans un tricol, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 21.12 g (0.1 mole) de 2,6-dichloro-9-thiabicyclo [3.3.1] nonane en solution dans 100 ml d'acétone et une solution de 34.33 g (0.12 mole) de carbonate de sodium décahydrate dans 200 ml d'eau.

Le mélange réactionnel est placé sous vive agitation et portée à reflux pendant 1 heure.

On laisse ensuite revenir à température ambiante avant d'évaporer le solvant sous pression réduite jusqu'à obtention d'une phase aqueuse dans laquelle se trouve un solide en suspension d'environ 30 ml. Le solide est filtré à température ambiante. La purification s'effectue par recristallisation dans le méthanol.

62 : (endo, endo)-9-thiabicyclo [3.3.1] nonane-2,6-diol



rdt = 44%

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 4.91 (d, 2H) ; 3.91 (m, 2H) ; 2.5-2.28 (m, 4H) ; 1.93-1.55 (m, 6H)

I- Réaction de déthioacétalisation de dérivés du 1,3-dithiane

I-1. Méthode utilisant des sels de mercure II

I-1.1. Méthode utilisant $HgCl_2$ dans le méthanol

Dans un ballon, on introduit 2.2 éq. de chlorure de mercure au degré d'oxydation II, 1.1 éq. d'oxyde de mercure et 1 mmole de dithioacétal en solution dans 8 ml de méthanol (contenant 20% d'eau). Le mélange réactionnel est agité vigoureusement et porté à reflux pendant 5 heures.

Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré, le précipité est lavé à l'éther. Le filtrat est lavé successivement à l'eau, puis avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et concentrée sous pression réduite.

I-1.2. Méthode utilisant $HgCl_2$ dans l'acétonitrile

Dans un ballon, on introduit 2.2 mmoles de chlorure de mercure (II) dans 15 ml d'acétonitrile (contenant 20% d'eau) et 1.1 mmoles d'oxyde de mercure (ceci afin de mener la réaction à pH neutre car $HgCl_2$ entraîne un milieu acide). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante et on y additionne lentement une solution de dithioacétal (1 mmole) dans 10 ml d'acétonitrile aqueux à 80%. Le complexe qui se forme entre le dithioacétal et le chlorure de mercure apparaît comme un précipité de couleur blanche. L'agitation est poursuivie pendant 4 à 6 heures sous atmosphère d'azote et à reflux de l'acétonitrile.

La solution est refroidie, puis filtrée. L'extraction s'effectue à l'éther, et la phase organique est lavée successivement avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, de l'eau et une solution saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et concentrée sous pression réduite.

I-1.3. Méthode utilisant HgO en présence de BF_3 ethérate

Dans un tricol et sous atmosphère d'azote, on introduit 2 éq. d'oxyde de mercure rouge, 2 éq. de BF_3 ethérate et une solution de tétrahydrofurane aqueuse à 15% (10 ml de cette solution par gramme de dithioacétal à hydrolyser). On additionne alors goutte à goutte 1 éq. de dithioacétal en solution dans un minimum de tétrahydrofurane ; l'addition doit s'effectuer sous forte agitation sur une période de 10 à 15 minutes et à température ambiante. L'agitation est maintenue encore pendant minimum 30 minutes (souvent plusieurs heures à température ambiante) ; normalement l'oxyde de mercure se dissout très lentement , et un précipité blanc apparaît. L'hydrolyse dans le cas de nos substrats, doit être poursuivie à reflux pendant 30 à 60 minutes.

On additionne alors 2 volumes d'éther et le précipité est filtré. La phase organique est lavée avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium jusqu'à pH 10 ; puis la phase organique est neutralisée avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase éthérée est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite.

I-2. Méthode utilisant un agent oxydant

I-2.1. Méthode utilisant SO_2Cl_2 sur silice

Dans un ballon, on place sous agitation, de la silice imprégnée d'eau (0.3g de silice pour 0.3g d'eau) et 1 mmole de dithioacétal en solution dans 6 ml de dichlorométhane. On additionne à 0°C sous vive agitation 1.2 mmoles de sulfuryl chloride (SO_2Cl_2) en solution dans 3 ml de dichlorométhane. L'agitation est maintenue à cette température pendant 3 heures, puis on y ajoute lentement 0.3 g de bicarbonate de potassium.

Après 20 minutes d'agitation, le mélange réactionnel est filtré, puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

I-2.2. Méthode utilisant NBS

Dans un ballon, on place sous agitation 30 mmoles de N-bromosuccinimide dans 8 ml d'une solution de tétrahydrofurane / eau : (15 / 1). A cette solution , on ajoute en une portion 10 mmoles de dithioacétal en solution dans 2 ml de tétrahydrofurane. La réaction est exothermique et le mélange réactionnel prend une couleur jaune-orange. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes à température ambiante.

Le mélange réactionnel est neutralisé avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 5%, puis est extrait avec de l'éther. Les phases organiques sont rassemblées, puis lavées à l'eau. La phase éthérée est séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis évaporée.

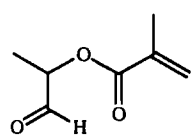
I-3. Méthode utilisant un agent alkylant

I-3.1. Utilisation d'iodure de méthyle

Dans un ballon, on introduit 2 ml d'iodure de méthyle et 4.31 mmoles de dithioacétal dans 30 ml de méthanol aqueux (contenant 4% d'eau). La solution est portée à reflux pendant 36 heures.

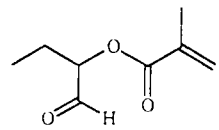
Le solvant est évaporé, puis le résidu est repris à l'éther. La phase organique est lavée successivement avec une solution de soude à 10%, et avec de l'eau. La phase éthérée est ensuite séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée sous pression réduite.

63a : 2-méthacrylate de propanal



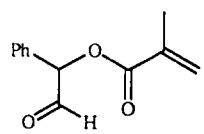
Rdt brut = 78%
dont 45% d'aldéhyde par rapport au produit de départ (quantité éstimée par RMN du proton)
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 9.56 (s, 1H) ; 6.21 (ps, 1H) ; 5.66 (ps, 1H) ; 5.28 (q, J = 6.3Hz, 1H) ; 1.97 (s, 3H) ; 1.42 (d, J = 6.7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 198.6 (H-C=O) ; 166.6 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 126.8 (=CH_2) ; 74.7 (H-C-O) ; 18.2 (CH_3) ; 14.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 143 (3) ; 113 (25) ; 69 (100) ; 41 (59)

63b : 2-méthacrylate de butanal



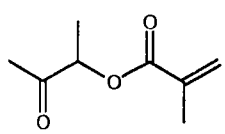
Rdt = 76 %
n_D^{20} = 1.4595
v_D = 47.6
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.24 (ps, 1H) ; 5.68 (ps, 1H) ; 4.98 (m, 1H) ; 1.96 (s, 3H) ; 1.83 (m, 2H) ; 1.03 (t, J = 7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 198.6 (HC=O) ; 166.8 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 126.7 (=CH_2) ; 79.4 (H-C-O) ; 22.1 (CH_2) ; 18.1 (CH_3) ; 9.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 157(2) ; 127 (9) ; 113 (2) ; 69 (100) ; 41 (49)

63c : 2-phényl, 2-méthacrylate d'éthanal



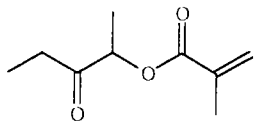
Rdt brut = 81%
dont 76% d'aldéhyde par rapport au produit de départ (quantité éstimée par RMN du proton)
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 9.6 (s, 1H) ; 7.43 (m, 5H) ; 6.32 (ps, 1H) ; 6.10 (ps, 1H) ; 5.73 (d, J = 1.3Hz, 1H) ; 2.05 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 194.0 (HC=O) ; 166.2 (C=O) ; 137.2 (C=) ; 126.3 (=CH_2) ; 135.2 (C_{aro}) ; 129.1 (CH_{aro}) ; 128.6 (CH_{aro}) ; 128.2 (CH_{aro}) ; 127.8 (CH_{aro}) ; 80.3 (H-C-O) ; 50.3 (CH) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 175 (29) ; 105 (4) ; 69 (100) ; 41 (42)

63d : 2-méthacrylate de butan-3-one



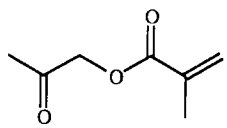
Rdt = 75%
n_D^{20} = 1.4377
v_D = 46.9
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.18 (ps, 1H) ; 5.63 (ps, 1H) ; 5.1 (q, J = 7Hz, 1H) ; 2.16 (s, 3H) ; 1.95 (s, 3H) ; 1.42 (d, J = 7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 205.8 (C=O) ; 166.5 (C=O) ; 135.5 (C=) ; 126.4 (=CH_2) ; 75.1 (H-C-O) ; 25.5 (CH_3) ; 18.1 (CH_3) ; 15.9 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 156 (traces) ; 112 (28) ; 69 (100) ; 41 (59)

63e : 2-méthacrylate de pentan-3-one



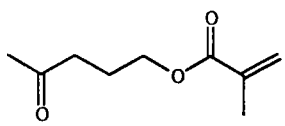
Rdt = 86%
n_D^{20} = 1.4431
ν_D = 51.2
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.20 (ps, 1H) ; 5.65 (ps, 1H) ; 5.16 (q, J = 7Hz, 1H) ; 2.53 (m, 2H) ; 1.98 (s, 3H) ; 1.44 (d, J = 7Hz, 3H) ; 1.08 (t, J = 7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 208.5 (C=O) ; 166.6 (C=O) ; 135.6 (C=) ; 126.4 (=CH_2) ; 74.7 (H-C-O) ; 31.3 (CH_2) ; 18.1 (CH_3) ; 16.3 (CH_3) ; 7.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 170 (traces) ; 126 (22) ; 113 (4) ; 69 (100) ; 41 (39)

63f : 1-méthacrylate de propan-2-one



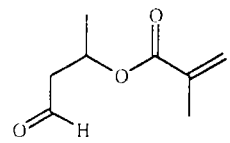
Rdt = 63%
n_D^{20} = 1.4470
ν_D = 42.8
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.19 (ps, 1H) ; 5.66 (ps, 1H) ; 4.69 (s, 2H) ; 2.15 (s, 3H) ; 1.95 (ps, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 202.2 (C=O) ; 166.9 (C=O) ; 135.7 (C=) ; 127.1 (=CH_2) ; 68.8 (CH_2-O) ; 26.4 (CH_3) ; 18.5 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 142 (12) ; 112 (58) ; 69 (100) ; 43 (52) ; 41 (70)

63g : 1-méthacrylate de pentan-4-one



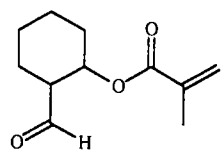
Rdt = 75%
n_D^{20} = 1.4492
ν_D = 42.1
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.01 (ps, 1H) ; 5.48 (ps, 1H) ; 4.09 (t, J = 6.3Hz, 2H) ; 2.47 (t, J = 7.23Hz, 2H) ; 2.09 (s, 3H) ; 1.89 (m, 2H) ; 1.85 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 207.3 (C=O) ; 167.5 (C=O) ; 135.6 (C=) ; 125.2 (=CH_2) ; 63.5 (CH_2-O) ; 39.6 (CH_2-C=O) ; 29.4 (CH_3-C=O) ; 22.2 (CH_2) ; 18.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 127 (2) ; 101 (21) ; 84 (39) ; 69 (90) ; 43 (100) ; 41 (50)

63h : 3-méthacrylate de butanal



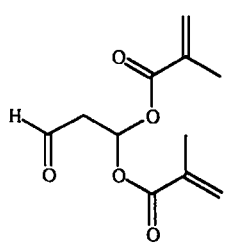
Rdt = 89%
n_D^{20} = 1.4428
ν_D = 41.5
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 9.77 (d, J = 1.6Hz, 1H) ; 6.08 (ps, 1H) ; 5.57 (ps, 1H) ; 5.43 (m, 1H) ; 2.72 (m, 2H) ; 1.93 (s, 3H) ; 1.38 (d, J = 7Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 199.3 (HC=O) ; 166.5 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 125.7 (=CH_2) ; 66.2 (H-C-O) ; 49.5 (CH_2) ; 20.0 (CH_3) ; 18.1 (CH_3)

63i : 2-méthacrylate de cyclohexane carboxaldéhyde



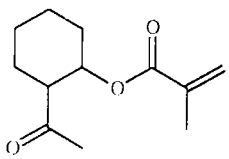
Rdt = 96%
n_D^{20} = 1.4729
ν_D = 45.6
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 9.59 (d, J = 2.6Hz, 1H) ; 6.06 (ps, 1H) ; 5.54 (ps, 1H) ; 5.06 (m, 1H) ; 2.46 (m, 1H) ; 2.12-1.3 (m, 8H) ; 1.9 (ps, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 202.1 (HC=O) ; 166.5 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 125.7 (=CH_2) ; 71.4 (H-C-O) ;54.6 ($CH_{cyclohex}$) ; 25.5 (CH_2) ; 24.7 (CH_2); 23.7 (CH_2) ; 23.4 (CH_2) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 178 (3) ; 150 (2) ; 127 (7) ; 87 (92) ; 69 (100) ; 41 (94)

63j : 3-(diméthacrylate) de propanal



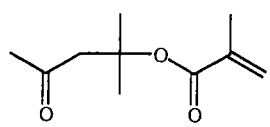
Rdt = 79%
n_D^{20} = 1.4698
ν_D = 46.0
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 9.75 (s, 1H) ; 6.08 (m, 2H) ; 5.60 (m, 2H) ; 4.34 (m, 2H) ; 3.71 (m, 1H) ; 2.81 (m, 1H) ; 1.96-1.86 (m, 2H) ; 1.84 (ps, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 197.2 (H-C=O) ; 166.5 (C=O) ; 166.1 (C=O) ; 135.5 (C=) ; 135.2 (C=) ; 126.3 (=CH_2) ; 126.2 (=CH_2) ; 66.7 (H-C-O) ; 64.4 (CH_2O) ; 44.6 (CH_2) ; 18.0 (CH_3) ; 18.0 (CH_3)

63k : 1-acétoxy, 2-méthacrylate de cyclohexane



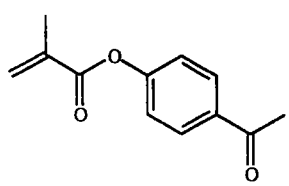
Rdt = 89%
n_D^{20} = 1.4784
ν_D = 40.7
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.02 (ps, 1H) ; 5.51 (ps, 1H) ; 5.01 (m, 1H) ; 2.68 (m, 1H) ; 2.14 (ps, 3H) ; 1.88 (s, 3H) ; 2.01-1.75 (m, 4H) ; 1.51-1.10 (m, 4H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 209.6 (C=O) ; 166.3 (C=O) ; 136.3 (C=) ; 125.3 (=CH_2) ; 73.5 (H-C-O) ; 55.6 ($CH_{cyclohex}$) ; 30.7 (CH_2) ; 28.9 (CH_3) ; 27.9 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 23.8 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 210 (traces) ; 150 (10) ; 124 (21) ; 109 (19) ; 69 (100) ; 43 (51) ; 41 (34)

63l : 2-méthyl, 2-méthacrylate de pentan-4-one



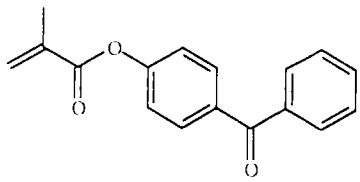
Rdt = 60%
n_D^{20} = 1.4440
ν_D = 44.9
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 5.99 (ps, 1H) ; 5.48 (ps, 1H) ; 3.70 (m, 1H) ; 3.02 (s, 2H) ; 2.11 (s, 3H) ; 1.86 (s, 3H) ; 1.52 (ps; 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 205.9 (C=O) ; 166.7 (C=O) ; 137.3 (C=) ; 124.9 (=CH_2) ; 80.3 (C-O) ; 52.2 (CH_2) ; 31.6 (CH_3) ; 29.6 (CH_3) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 169 (3) ; 143 (3) ; 129 (3) ; 98 (38) ; 83 (30) ; 69 (66) ; 43 (100) ; 41 (21)

63m : méthacrylate d'acétophénone



Rdt = 100%
F = 95°C
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.99 (m, 2H) ; 7.23 (m, 2H) ; 6.37 (ps, 1H) ; 5.80 (ps, 1H) ; 2.6 (s, 3H) ; 2.06 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 196.8 (C=O) ; 165.2 (C=O) ; 154.6 (C_{aro}) ; 135.4 (C=) ; 134.5 (C_{aro}) ; 129.8 (CH_{aro}) ; 127.8 (=CH_2) ; 121.7 (CH_{aro}) ; 26.5 (CH_3) ; 18.9 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 204 (12) ; 121 (10) ; 92 (4) ; 69 (100) ; 65 (4) ; 41 (42)

63n : méthacrylate de benzophénone



Rdt = 95%
F = 114°C
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 7.87-7.84 (m, 4H) ; 7.6-7.2 (m, 5H) ; 6.38 (ps, 1H) ; 5.79 (ps, 1H) ; 2.07 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 195.4 (C=O) ; 165.2 ($C=O_{acry}$) ; 154.1 (C_{aro}) ; 137.5 (C_{aro}) ; 135.4 (C=) ; 134.8 (C_{aro}) ; 132.3 (CH_{aro}) ; 131.5 (CH_{aro}) ; 129.8 (CH_{aro}) ; 128.4 (CH_{aro}) ; 127.8 ($=CH_2$) ; 121.5 (CH_{aro}) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 266 (14) ; 238 (2) ; 169 (4) ; 141 (5) ; 121 (6) ; 105 (6) ; 69 (100) ; 41 (50)

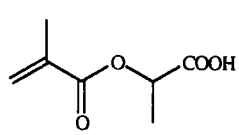
I-4. Hydrolyse de thiométhyl-1,3-dithiane

I-4.1. Obtention d'acide par hydrolyse de thiométhyl-1,3-dithiane

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit sous atmosphère inerte, 3.59 mmoles du dérivé méthacrylique de thiométhyl-1,3-dithiane en solution dans 80 ml d'acétone contenant 35% d'eau. A cette solution, on ajoute successivement en une portion, 4.2 éq. de chlorure de mercure au degré d'oxydation II et 1.6 éq. d'oxyde de mercure. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement et porté à reflux pendant 24 heures.

A l'issue de cette période, et après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré et le filtrat est lavé au dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution de carbonate de sodium à 10% ; le résultat est une coloration rouille. La phase aqueuse ainsi isolée, est réacidifiée avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique. La phase aqueuse reprend un aspect transparent et limpide, elle sera donc réextraite avec du dichlorométhane. Enfin, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, et concentrée sous pression réduite.

64 : acide 2-méthacrylate propanoïque

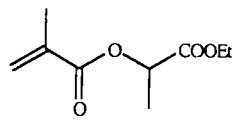


Rdt = 61%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 10.14 (s large, 1H) ; 6.18 (ps, 1H) ; 5.63 (ps, 1H) ; 5.13 (q, J = 7.1 Hz, 1H) ; 1.94 (s, 3H) ; 1.55 (d, J=7.1Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 208.2 (COOH) ; 166.6 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 126.7 ($=CH_2$) ; 68.2 (CH-O) ; 18.0 (CH_3) ; 16.6 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = non visible

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit sous atmosphère inerte, 3.59 mmoles de thiométhyl-1,3-dithiane dans 100 ml d'alcool à 95° (éthanol, alcool isopropylique). A cette solution, on ajoute successivement en une portion 4.2 éq. de chlorure de mercure au degré d'oxydation II et 1.6 éq. d'oxyde de mercure. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 5 heures, puis on filtre la solution.

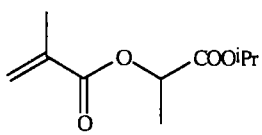
Le filtrat est lavé au dichlorométhane. La phase organique est lavée successivement avec de l'eau, avec une solution 4 M de chlorure d'ammonium, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, et concentrée sous pression réduite.

65 : 2-méthacrylate de propanoate d'éthyle



Rdt = 92%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.13 (ps, 1H) ; 5.59 (ps, 1H) ; 5.07 (q, J = 7.2 Hz, 1H) ; 4.15 (q, J = 7.1 Hz, 2H) ; 1.93 (s, 3H) ; 1.49 (d, J = 7.2 Hz, 3H) ; 1.23 (t, J = 7.1 Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 170.7 ($C{=}O_{ester}$) ; 166.5 ($C{=}O_{acry}$) ; 135.4 (C=) ; 126.2 ($=CH_2$) ; 68.7 (CH-O) ; 61.1 (CH_2) ; 18.0 (CH_3) ; 16.8 (CH_{3acry}) ; 13.9 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 186 (trace) ; 168 (trace) ; 142 (22) ; 114 (18) ; 86 (4) ; 69 (100) ; 41 (30) ; 69 (100)

66 : 2-méthacrylate de propanoate d'isopropyle



Rdt = 60%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.18 (ps, 1H) ; 5.61 (ps, 1H) ; 5.05 (m, 2H) ; 1.95 (s, 3H) ; 1.5 (d, J = 7.1Hz, 3H) ; 1.23 (m, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 170.2 (C=O) ; 166.6 ($C{=}O_{acry}$) ; 135.4 (C=) ; 126.2 ($=CH_2$) ; 76.4 (CH-O) ; 68.9 (CH-O) ; 21.5 (CH_3) ; 21.5 (CH_3) ; 18.2 (CH_3) ; 16.7 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 200 (trace) ; 158 (2) ; 141 (9) ; 114 (42) ; 86 (5) ; 69 (100) ; 56 (3) ; 41 (29)

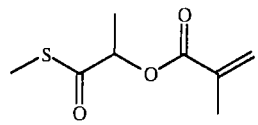
I-5. Hydrolyse de trisméthyltrithioorthoester

Dans un tricol et sous atmosphère d'azote, on introduit 17 mmoles d'oxyde de mercure, 17 mmoles de trifluorure de bore ethérate dans 20 ml de tétrahydrofurane aqueux à 15%. A température ambiante, on ajoute au mélange réactionnel 10 mmoles de triméthyltrithioorthoesters dans 2 ml de tétrahydrofurane en une seule portion.

La solution devient lentement jaune pâle. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 4 heures puis le mélange réactionnel est porté à reflux durant 30 minutes.

Après retour à température ambiante, on ajoute lentement 51 mmoles d'iodure de potassium pour faire précipiter la totalité du mercure en solution. L'agitation est poursuivie pendant 15 minutes. Le mélange réactionnel est filtré puis repris avec de l'éther. La phase organique est lavée successivement avec une solution à 5% d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec de l'eau. La phase éthérée est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, et évaporée sous pression réduite. La réaction est sélective, aucune purification n'est nécessaire.

67 : 1-((méthyl sulfanyl)carbonyl)-1-méthacrylate d'éthane



Rdt = 88%

n_D^{20} = 1.4801

ν_D = 38.3

RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.25 (ps, 1H) ; 5.68 (ps, 1H) ; 5.37 (q, J = 7Hz, 1H) ; 2.28 (s, 3H) ; 1.99 (ps, 3H) ; 1.5 (d, J = 7Hz, 3H)

RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 200.2 (S-C=O) ; 166.0 (C=O) ; 135.4 (C=) ; 126.9 (=CH_2) ; 75.0 (CH-O) ; 18.1 (CH_3) ; 17.9 (CH_3) ; 10.8 (CH_3)

GC / MS : m / z (%) = 146 (2) ; 141 (38) ; 113 (10) ; 75 (3) ; 69 (100) ; 47 (4) ; 41 (42)

II- Réaction de désulfurisation

II-1. Utilisation de Nickel de Raney

Dans un tricol équipé d'un réfrigérant, on introduit 60 g de Nickel de Raney (conditionné à 50% dans l'eau fournisseur : Aldrich) dans 200 ml d'éthanol absolu. Au mélange réactionnel, on ajoute quelques pierres ponces (pour réguler l'ébullition et remplacer l'agitation magnétique) et on y additionne 11.4 mmoles de dithiane. La solution est portée à reflux pendant 12 heures, puis filtré à chaud sur célite.

Le nickel filtré est lavé avec du benzène. Le filtrat est évaporé sous pression réduite. Le résidu ainsi obtenu est repris au dichlorométhane, séché sur sulfate de sodium, filtré puis concentré sous pression réduite.

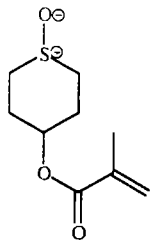
III- Réaction d'oxydation

III-1. Synthèse de sulfoxydes

Dans un tricol, on introduit 0.01 mole du dérivé soufré en solution dans du méthanol (50 ml / g de dérivé soufré). On refroidit ce mélange à 0°C, puis on y additionne lentement (sur une période de 30 minutes) 0.011 moles de métapériodate de sodium en solution dans l'eau (2 ml d'eau / g de dérivé soufré). A l'issue de cette addition, on retire le bain de glace et on voit apparaître une suspension blanche qui sera agitée à température ambiante pendant 24 à 28 heures.

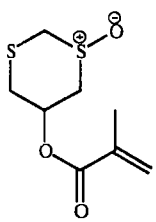
Le précipité est filtré et lavé au chloroforme. Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'une poudre jaune en solution dans l'eau. L'eau est extraite 3 fois avec du chloroforme. Les phases organiques sont réunies puis séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous pression réduite.

68 : 1-oxyde-4-méthacrylate de thiacyclohexyle



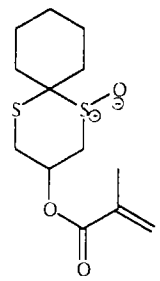
Rdt = quantitatif
F = 59°C
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.09 (ps, 1H) ; 5.56 (ps, 1H) ; 5.11 (m, 1H) ; 3.01 (m, 1H) ; 2.79 (m, 3H) ; 2.58 (m, 1H) ; 2.21 (m, 1H) ; 1.95 (m, 2H) ; 1.90 (ps, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : trans / cis : 55 / 45
isomère trans : 166.1 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.8 (=CH_2) ; 66.8 (CH-O) ; 45.4 (CH_2-S=O) ; 19.9 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
isomère cis : 166.0 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 126.1 (=CH_2) ; 68.0 (CH-O) ; 41.2 (O=S-CH_2) ; 23.1 (CH_2) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : 2 isomères
m / z (%) = 202 (32) ; 185 (2) ; 133 (69) ; 116 (32) ; 69 (100) ; 41 (56)
m / z (%) = 202 (28) ; 185 (4) ; 133 (64) ; 116 (30) ; 69 (100) ; 41 (50)

69 : 1-oxyde-5-méthacrylate de (1,3-dithiane)



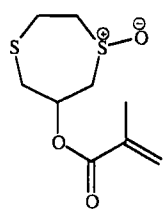
Rdt = quantitatif
F = 67°C
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.11 (m, 1H) ; 5.63 (m, 1H) ; 5.12 (m, 1H) ; 3.53 (m, 2H) ; 2.85 (m, 2H) ; 2.6 (m, 2H) ; 1.93 (ps, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : trans / cis : 75 / 25
isomère trans : 165.5 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 127.0 (=CH_2) ; 68.2 (CH-O) ; 57.1 (S-CH_2-SO) ; 49.7 (CH_2) ; 32.1 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
isomère cis : 165.8 (C=O) ; 135.5 (C=) ; 127.2 (=CH_2) ; 68.5 (CH-O) ; 55.0 (S-CH_2-SO) ; 49.6 (CH_2) ; 32.0 (CH_2) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : 2 isomères
m / z (%) = 220 (trace) ; 190 (8) ; 134 (28) ; 117 (4) ; 69 (100) ; 41 (30)
m / z (%) = 220 (2) ; 190 (7) ; 134 (26) ; 117 (4) ; 69 (100) ; 41 (29)

70 : 1-oxyde-3-méthacrylate 1,5-dithiaspiro [5,5] undecane



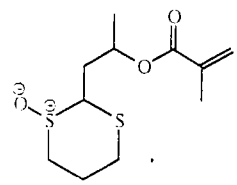
Rdt = quantitatif
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 2 isomères
6.22[6.09] (ps, 1H) ; 5.66[5.61] (ps, 1H) ; 5.4[5.19] (m, 1H) ; 3.32-2.62 (m, 4H) ; 2.30-1.6 (m, 10H) ; 1.96[1.92] (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : trans / cis : 35 / 65
isomère trans : 165.7 (C=O) ; 135.6 (C=) ; 126.8 (=CH_2) ; 70.5 (CH-O) ; 63.3 (S-C-S) ; 48.6 (SO-CH_2) ; 32.0 (CH_2) ; 27.8 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 20.7 (CH_2) ; 20.6 (CH_2) ; 20.0 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
isomère cis : 165.6 (C=O) ; 135.5 (C=) ; 126.8 (=CH_2) ; 69.5 (CH-O) ; 62.8 (S-C-S) ; 48.4 (SO-CH_2) ; 31.8 (CH_2) ; 27.8 (CH_2) ; 25.2 (CH_2) ; 21.3 (CH_2) ; 20.4 (CH_2) ; 20.0 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : non visible

71 : 1-oxyde-6-méthacrylate de (1,4-dithiacycloheptyle)



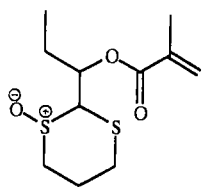
Rdt = quantitatif
F = 79 °C
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.14 (ps, 1H) ; 5.62 (ps, 1H) ; 5.42 (m, 1H) ; 4.02-2.71 (m, 8H) ; 1.93 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : trans / cis : 45 / 55
isomère trans : 166.0 (C=O) ; 135.6 (C=) ; 126.6 (=CH_2) ; 68.5 (CH-O) ; 63.3 (CH_2) ; 58.0 (CH_2) ; 55.8 (CH_2) ; 37.9 (CH_2) ; 27.1 (CH_2) ; 18.1 (CH_3)
isomère cis : 165.9 (C=O) ; 135.5 (C=) ; 126.7 (=CH_2) ; 68.8 (CH-O) ; 62.8 (CH_2) ; 57.6 (CH_2) ; 54.5 (CH_2) ; 37.8 (CH_2) ; 27.4 (CH_2) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : non visible

72a : 1-oxyde-2-(2'-méthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane



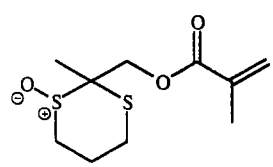
Rdt = quantitatif
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.14 (ps, 1H) ; 5.58 (ps, 1H) ; 5.25 (m, 1H) ; 3.62 (m, 1H) ; 3.4 (m, 1H) ; 2.9-2.03 (m, 7H) ; 1.95 (s, 3H) ; 1.33 (d, J = 6.4 Hz, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : trans / cis : 40 / 60
isomère trans : 166.7 (C=O) ; 136.4 (C=) ; 125.7 ($=CH_2$) ; 66.7 (CH-O) ; 63.5 (S-CH-SO) ; 53.9 (CH_2) ; 34.6 (CH_2) ; 30.0 (CH_2) ; 29.2 (CH_2) ; 20.1 (CH_3) ; 18.3 (CH_{3acry})
isomère cis : 166.7 (C=O) ; 136.2 (C=) ; 125.8 ($=CH_2$) ; 68.8 (CH-O) ; 62.7 (S-CH-SO) ; 53.8 (CH_2) ; 34.9 (CH_2) ; 30.0 (CH_2) ; 29.2 (CH_2) ; 20.4 (CH_3) ; 18.3 (CH_{3acry})
GC / MS : non visible

72b : 1-oxyde-2-(1'-méthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane



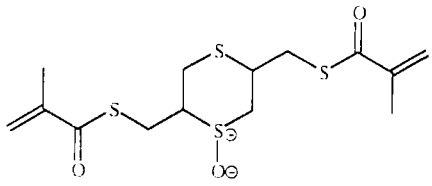
Rdt = quantitatif
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : trans / cis : 25 / 75
isomère trans : 166.4 (C=O) ; 135.7 (C=) ; 126.3 ($=CH_2$) ; 69.9 (CH-O) ; 69.8 (CH_2) ; 55.6 (CH_2) ; 29.8 (CH_2) ; 26.1 (CH_2) ; 24.6 (CH_2) ; 18.2 (CH_{3acry}) ; 10.0 (CH_3)
isomère cis : 166.0 (C=O) ; 135.6 (C=) ; 126.3 ($=CH_2$) ; 69.9 (CH-O) ; 67.8 (CH_2) ; 54.4 (CH_2) ; 29.2 (CH_2) ; 27.8 (CH_2) ; 24.7 (CH_2) ; 18.2 (CH_{3acry}) ; 9.8 (CH_3)
GC / MS : non visible

72c : 1-oxyde-2-méthyl-2-(méthacrylate de méthyl)-1,3-dithiane



Rdt = quantitatif
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : trans / cis : 35 / 65
isomère trans : 166.7 (C=O) ; 135.5 (C=) ; 126.4 ($=CH_2$) ; 70.2 (CH_2-O) ; 61.4 (CH_2) ; 45.6 (S-C-S) ; 26.1 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 18.1 (CH_3) ; 18.0 (CH_{3acry})
isomère cis : 166.3 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 126.3 ($=CH_2$) ; 66.0 (CH_2-O) ; 59.3 (CH_2) ; 45.7 (S-C-S) ; 26.4 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 20.7 (CH_3) ; 18.2 (CH_{3acry})
GC / MS : non visible

73 : 1-oxyde-(2,5-dithiométhacrylate de méthyl) du 1,4-dithiane



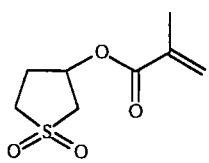
Rdt = quantitatif
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.09 (ps, 2H) ; 5.65 (ps, 2H) ; 3.89-2.6 (m, 10H) ; 1.96 (s, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 191.8 (C=O) ; 143.3 (C=) ; 124.2 (=CH_2) ; 62.0 (CH) ; 52.9 (CH) ; 46.7 (CH_2) ; 33.0 (CH_2) ; 25.1 (CH_2) ; 18.0 (CH_3)
GC / MS : non visible

III-2. Synthèse d'une sulfone

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 10 g d'alumine humide, 30 mmoles d'oxone et 50 ml de chloroforme. Sous forte agitation, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles de produit soufré. Le mélange réactionnel est porté à reflux durant 4 heures (on contrôle l'avancement de la réaction par chromatographie sur couche mince).

A l'issue de la réaction, le mélange est filtré puis le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite. La sulfone ainsi obtenue est purifiée par chromatographie sur gel de silice.

74 : 1,1-dioxyde-3-méthacrylate de thiacyclopentyle



Rdt = 63%
F = 42°C
Eluant de purification : 15% acétate d'éthyle / 85% éther de pétrole
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.13 (ps, 1H) ; 5.64 (ps, 1H) ; 5.55 (m, 1H) ; 3.45-3.10 (m, 4H) ; 2.49 (m, 2H) ; 1.92 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 166.1 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 127.3 (CH_2=) ; 69.9 (CH-O) ; 56.6 (CH_2S) ; 49.4 (CH_2S) ; 28.9 (CH_2) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 204 (8) ; 141 (10) ; 119 (21) ; 69 (100)

IV- Réaction de Pummerer

IV-1. Utilisation d'anhydride acétique dans le benzène

Dans un tricol, muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 0.01 mole de sulfoxyde en solution dans 15 ml de benzène ; on y ajoute 0.01 mole d'anhydride acétique sous agitation , puis on porte le mélange réactionnel à reflux pendant 4 heures. La disparition du sulfoxyde est suivie par chromatographie sur couche mince (éluant : 15% d'acétate d'éthyle / 85% d'éther de pétrole).

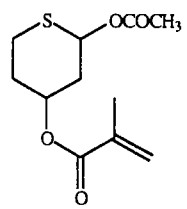
A l'issue de la réaction le mélange réactionnel est repris avec du dichlorométhane puis lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée sous pression réduite.

IV-2. Utilisation d'acétate de sodium dans l'anhydride acétique

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 6.86 mmoles de sulfoxyde ainsi qu'une masse identique d'acétate de sodium en solution dans 20 ml d'anhydride acétique. On introduit également 500 ppm d'EMHQ. Le mélange réactionnel est porté à reflux en 30 minutes puis laissé à reflux pendant 3 heures.

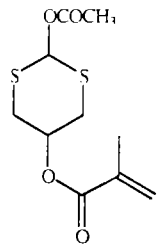
A l'issue de cette période, l'excès d'anhydride acétique et d'acide acétique est chassé par évaporation sous pression réduite. L'huile obtenue est reprise avec du benzène et cette solution sera filtrée sur gel de silice. Enfin le solvant est évaporé sous pression réduite.

76 : 2-acétoxy-5-méthacrylate du 1,3-dithiane



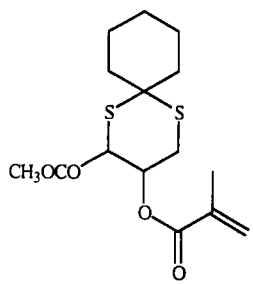
Rdt = 65%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.05 (m, 1H) ; 5.58 (ps, 1H) ; 5.18 (m, 1H) ; 3.06 (m, 1H) ; 2.58 (m, 1H) ; 2.32 (m, 2H) ; 2.09 (s, 3H) ; 1.91 (ps, 3H) ; 1.98 (m, 2H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 169.4 (C=O) ; 166.4 (C=O) ; 136.2 (C=) ; 125.6 (=CH_2) ; 73.0 (CH-O) ; 68.2 (CH-O) ; 37.6 (CH_2) ; 32.2 (CH_2) ; 24.2 (CH_2) ; 21.2 (CH_3) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 244 (3) ; 207 (5) ; 184 (6) ; 158 (12) ; 116 (19) ; 98 (49) ; 69 (61) ; 43 (100) ; 41 (29)

75 : 2-acétoxy-4-méthacrylate de thiacyclohéxyle



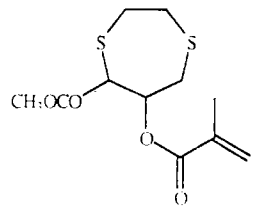
Rdt = 61%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : inexploitable
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) :
isomère 1 : 186.3 (C=O) ; 166.4 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 126.5 (=CH_2) ; 71.1 (S-CH-S) ; 61.9 (CH-O) ; 29.6 (CH_2) ; 29.5 (CH_2) ; 27.7 (CH_3) ; 18.2 (CH_3)
isomère 2 : 186.3 (C=O) ; 166.2 (C=O) ; 135.8 (C=) ; 126.5 (=CH_2) ; 71.1 (S-CH-S) ; 61.9 (CH-O) ; 29.6 (CH_2) ; 29.5 (CH_2) ; 27.7 (CH_3) ; 18.2 (CH_3)
GC / MS : 2 isomères
m / z (%) = 262 (7) ; 228 (2) ; 202 (14) ; 176 (4) ; 141 (4) ; 116 (94) ; 87 (14) ; 69 (96) ; 43 (100) ; 41 (27) ; 43 (100)
m / z (%) = 262 (7) ; 228 (2) ; 202 (27) ; 176 (7) ; 141 (4) ; 116 (79) ; 87 (16) ; 69 (94) ; 43 (100) ; 41 (29)

77 : 2-acétoxy-3-méthacrylate-1,5-dithiaspiro[5,5]undecane



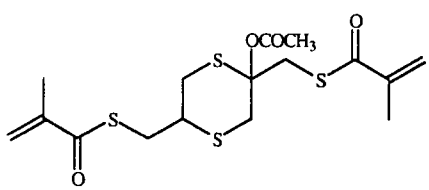
Rdt = 58%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 6.12 (ps, 1H) ; 6.04 (ps, 1H) ; 5.59 (m, 1H) ; 5.42 (m, 1H) ; 3.79 (m, 2H) ; 2.12 (s, 3H) ; 1.91 (s, 3H) ; 1.6-1.2 (m, 10H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 168.9 (C=O) ; 166.0 ($C=O_{acry}$) ; 135.6 (C=) ; 126.4 (=CH_2) ; 78.0 (S-C-O) ; 71.9 (C-O) ; 52.4 (S-C-S) ; 39.9 (CH_2) ; 30.5 (CH_2) ; 25.6 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 22.7 (CH_2) ; 22.0 (CH_2) ; 20.9 (CH_3) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 330 (22) ; 216 (18) ; 184 (8) ; 151 (12) ; 114 (82) ; 87 (8) ; 69 (79) ; 43 (100) ; 41 (42)

78 : 5-acétoxy-6-méthacrylate de 1,4-dithiacycloheptyle



Rdt = 49%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) : 2 isomères
isomère 1 : 6.42 (ps, 1H) ; 6.10 (ps, 1H) ; 5.57 (ps, 1H) ; 5.42 (m, 1H) ; 3.5-2.84 (m, 6H) ; 2.03 (s, 3H) ; 1.90 (s, 3H)
isomère 2 : 6.39 (ps, 1H) ; 6.10 (ps, 1H) ; 5.57 (ps, 1H) ; 5.39 (m, 1H) ; 3.5-2.84 (m, 6H) ; 2.03 (s, 3H) ; 1.90 (s, 3H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) : 169.1 (C=O) ; 166.2 ($C=O_{acry}$) ; 135.7 (C=) ; 126.4 ($=CH_2$) ; 79.4 (CHO) ; 76.3 (CHO) ; 38.8 (CH_2) ; 35.6 (CH_2) ; 28.9 (CH_2) ; 20.8 (CH_3) ; 18.1 (CH_3)
GC / MS : 2 isomères
m / z (%) = 276 (9) ; 216 (2) ; 190 (4) ; 162 (2) ; 148 (14) ; 130 (10) ; 87 (6) ; 69 (54) ; 43 (100) ; 41 (31)
m / z (%) = 276 (9) ; 248 (1) ; 207 (2) ; 190 (5) ; 147 (11) ; 130 (12) ; 86 (7) ; 69 (61) ; 43 (100) ; 41 (33)

79 : 2-acétoxy-(2,5-dithiométhacrylate de méthyl) du 1,4-dithiane



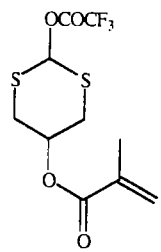
Rdt = 52%
RMN^{1}H ($CDCl_3$, 250 MHz)(δ) :
isomère 1 : 6.08 (ps, 2H) ; 5.62 (ps, 2H) ; 3.68-3.02 (m, 9H) ; 2.16 (s, 3H) ; 1.96 (ps, 6H)
isomère 2 :5.96 (ps, 2H) ; 5.62 (ps, 2H) ; 3.68-3.02 (m, 9H) ; 2.16 (s, 3H) ; 1.96 (ps, 6H)
RMN^{13}C ($CDCl_3$, 62.88 MHz)(δ) :
isomère 1 : 192.6 (C=O) ; 169.3 ($C=O_{acry}$) ; 143.4 (C=) ; 124.0 ($=CH_2$) ; 69.3 (CH-O) ; 45.5 (CH-S) ; 33.5 (CH_2) ; 29.0 (CH_2) ; 27.6 (CH_2) ; 21.0 (CH_3) ; 18.0 (CH_3)
isomère 2 : 191.9 (C=O) ; 169.3 ($C=O_{acry}$) ; 143.2 (C=) ; 123.8 ($=CH_2$) ; 69.3 (CH-O) ; 45.5 (CH-S) ; 33.5 (CH_2) ; 29.0 (CH_2) ; 27.6 (CH_2) ; 21.0 (CH_3) ; 18.0 (CH_3)
GC / MS : m / z (%) = 41 (29) ; 69 (100) ; 106 (4) ; 121 (6) ; 152 (10) ; 181 (9) ; 207 (10) ; 249 (2) ; 250 (4) ; 282 (62) ; 309 (2) ; 356 (15) ; 401 (2)

IV-3. Utilisation d'anhydride trifluoroacétique dans le dichlorométhane

Dans un tricol, et sous atmosphère d'azote, on introduit 4.4 mmoles de sulfoxyde dans 200 ml de dichlorométhane. La solution est agitée et portée à une température de -78°C, puis on y additionne lentement 4.85 mmoles (1.1éq.) d'anhydride trifluoroacétique. L'agitation est maintenue à cette température pendant 2 heures, puis sur une période de 16 heures on laisse la température remonter jusqu'à 20°C.

Après ce laps de temps, on additionne 43 ml d'eau. Le mélange réactionnel est repris au dichlorométhane et la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit ainsi obtenu est analysé brut.

80



GC / MS : m / z (%) = 41 (81) ; 69 (100) ; 116 (19) ; 134 (18) ; 184 (4) ; 185 (5) ; 230 (4) ; 316 (trace)

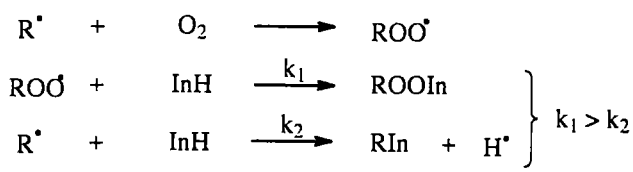
ANNEXE I

ANNEXE I

Note à propos des stabilisants

Les stabilisants [246] ou inhibiteurs de polymérisation sont des composés utilisés dans l'industrie chimique pour accroître la stabilité thermique de monomères acryliques et donc empêcher la polymérisation de ces produits lors de leur fabrication ou de leur stockage.
Il en existe 2 types :

- les composés phénoliques (2,6-ditertiobutylparacrésol, BHT) agissent en présence d'oxygène selon le schéma 108 :



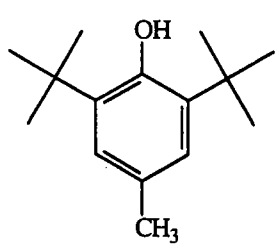
InH = inhibiteur
R = fonction acrylique

Schéma 108

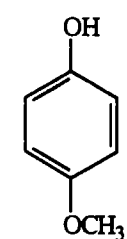
Pour empêcher la propagation, les inhibiteurs de polymérisation doivent agir sur les espèce R• et ROO•. Les composés phénoliques piègent plus rapidement les initiateurs oxydés ROO• que les autres, d'où la nécessité d'oxygène lors de la réaction

- la phénothiazine est efficace sans oxygène, car elle piège plus rapidement les radicaux R• que les radicaux ROO•. La formation de peroxyde ROO• étant déjà très rapide, la phénothiazine est très efficace pour piéger les radicaux R• produits notamment par décomposition thermique des monomères.

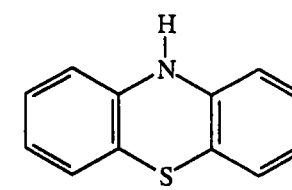
Quelques dizaines de ppm de ces composés suffisent pour assurer une stabilisation maximale. Ci-dessous sont représentés quelques uns des stabilisants les plus courants (schéma 109).



2,6-ditertiobutylparacrésol (BHT)



éther monométhylique de l'hydroquinone (EMHQ)



phénothiazine (PTZ)

Schéma 109

ANNEXE II

ANNEXE II

Les polymères réticulés

Généralités [31]

Lorsque les molécules de polymères sont reliées entre elles en des points autres que leur extrémités, les polymères sont dits réticulés. La réticulation peut être provoquée pendant le processus de polymérisation par l'utilisation de monomères appropriés. Elle peut également être provoquée après l'achèvement de la polymérisation par l'emploi de diverses réactions chimiques. La structure d'un polymère réticulé peut se présenter (schéma 110) de la façon suivante :

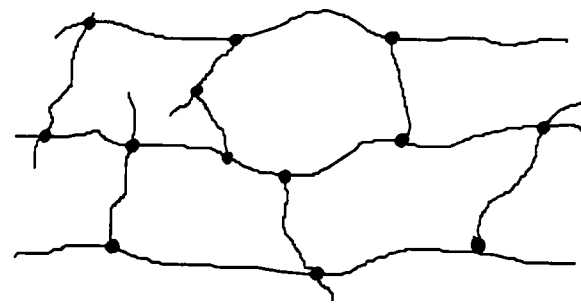


Schéma 110

Les longueurs de chaîne comprises entre deux points de jonction peuvent varier suivant la méthode de réticulation choisie et les conditions expérimentales utilisées. On peut également faire varier le nombre de points de jonction afin d'obtenir des polymères plus ou moins réticulés.

Quand le nombre de jonctions est suffisamment élevé, un réseau tridimensionnel est formé, dans lequel toutes les molécules présentes sont désormais reliées entre elles pour former une molécule géante. Une réticulation faible est utilisée pour donner aux polymères de bonnes propriétés de recouvrance (propriétés élastiques) et permettre leur utilisation en tant que caoutchoucs. Des taux de réticulation élevés sont recherchés pour conférer une grande rigidité et une bonne stabilité dimensionnelle (dans des conditions de température élevées et de contraintes) aux polymères.

La réticulation est caractérisée par la formation d'un gel au cours de la polymérisation. A l'instant où cela se produit (point de gel), on observe la formation nette d'une fraction insoluble de polymère appelée gel.

Le point de gel peut être définit comme le moment où le système perd sa fluidité c'est-à-dire le moment où une bulle d'air ne peut plus s'échapper. Le gel est insoluble dans toutes les conditions qui ne provoquent pas la dégradation du polymère. Il correspond à la formation d'un réseau infini dans lequel les molécules sont reliées (réticulées) les unes aux autres pour former une molécule macroscopique. Le gel est effectivement considéré comme constitué d'une seule molécule.

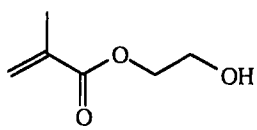
La fraction non gélifiée du polymère reste soluble dans les solvants et s'appelle le sol. Lorsque la polycondensation évolue au-delà du point de gel, la fraction de gel augmente au dépends du sol car de plus en plus de molécules de polymères appartenant au sol sont incorporées au gel par réticulation. Pendant le processus de formation du gel, on observe une variation physique spectaculaire car le mélange réactionnel se transforme en un polymère de viscosité infinie.

Du point de vu commercial, la réaction de réticulation est extrêmement importante. Les plastiques réticulés sont de plus en plus utilisés en tant que matériaux de structure grâce à leur excellente stabilité à haute température et sous contrainte mécanique. En raison de leur structure en réseau rigide, leur stabilité dimensionnelle est assurée.

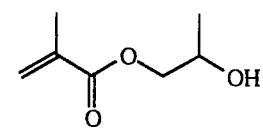
De tels polymères ne s'écoulent pas lorsqu'on les chauffe, et sont appelés thermodurcissables. Les plastiques qui se ramollissent et s'écoulent lorsqu'on les chauffe, c'est-à-dire les plastiques non réticulés, sont appelés des thermoplastiques. Presque tous les polymères préparés par polymérisation en chaîne sont des thermoplastiques. Les polymères réticulés sont cependant assez peu nombreux.

Les acryliques comme réticulants

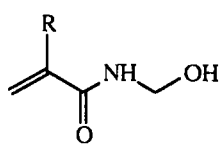
Les différents monomères acryliques qui trouvent une application comme réticulant ont la particularité de posséder un groupe fonctionnel dans leur chaîne estérifiante. On cite les exemples suivants (schéma 111), parmi lesquels on trouve des dérivés acryliques et acrylamides.



2-hydroxyéthyl méthacrylate
HEMA



2-hydroxypropyl méthacrylate



N-méthylol (méth)acrylamide
NM(M)A

R = H, CH_3

Schéma 111

Le N-méthylol (meth)acrylamide occupe déjà une place importante sur le marché et trouve une application comme latex réticulable pour le secteur textile. Toutefois, le NM(M)A présente un inconvénient majeur : sa réticulation libère du formaldéhyde (schéma 112). C'est pourquoi la recherche très active dans ce domaine.

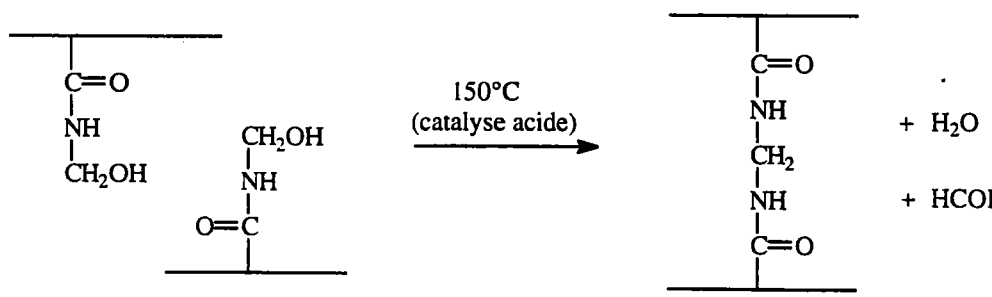
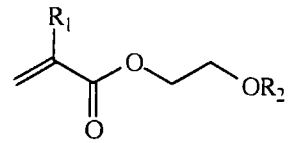


Schéma 112

Le NM(M)A tend à être remplacé par d'autres monomères acryliques ou acrylamides : ci-dessous nous en citons quelques-uns :

- monomères acryliques de types éther (schéma 113) mais qui manque d'efficacité par rapport au NM(M)A car le temps de réticulation est plus long et les propriétés du polymère moins bonnes.

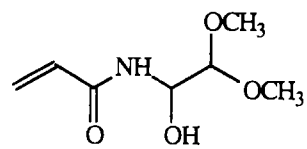


$R_1 = H, CH_3$

$R_2 = CH_3, C_2H_5$

Schéma 113

- monomère acrylamide (schéma 114) comportant une fonction acétal dans sa chaîne estérifiante dont la réticulation libère très peu de formaldéhyde avec une efficacité satisfaisante.



HIGHLINK DMH
brevet HOECHST

Schéma 114

Intérêts des dérivés méthacryliques synthétisés dans ce mémoire

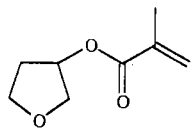
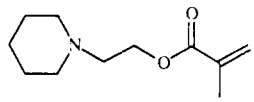
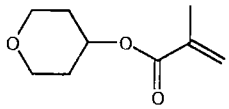
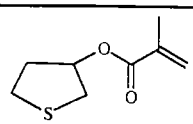
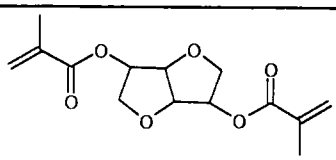
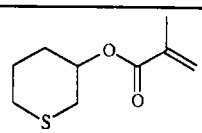
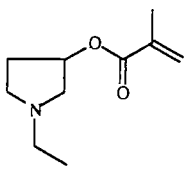
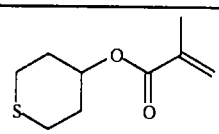
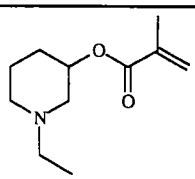
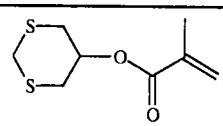
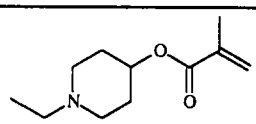
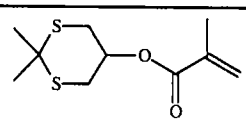
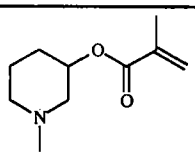
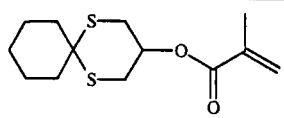
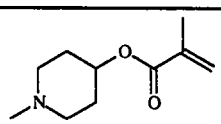
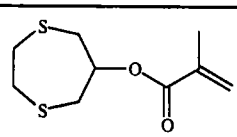
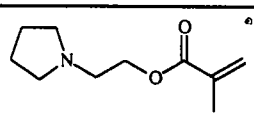
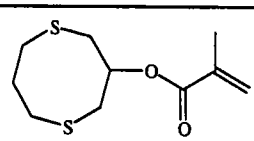
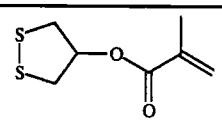
Nos produits, dont nous rappelons ci-dessous la structure (schéma 115), présentent une analogie avec ces acrylamides fonctionnalisés par une fonction acétal ; c'est la raison pour laquelle ils pourraient trouver une application comme réticulants. En effet, ils possèdent une fonction acrylique polymérisable, et un groupement fonctionnel capable de réticuler dans certaines conditions. Ces différents monomères seront testés par la société Elf Atochem.

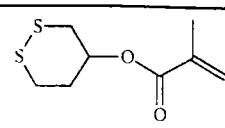
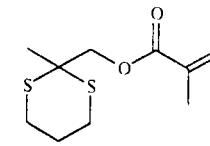
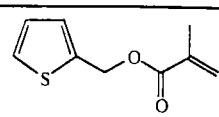
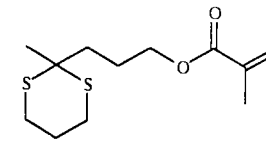
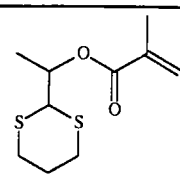
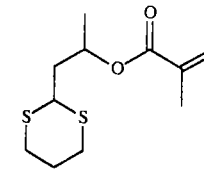
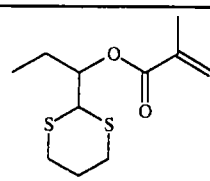
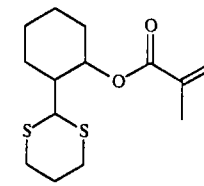
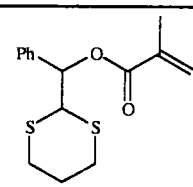
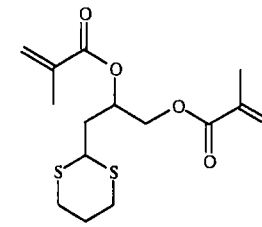
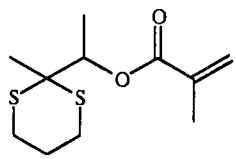
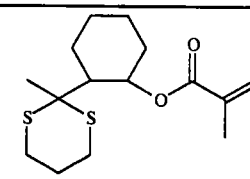
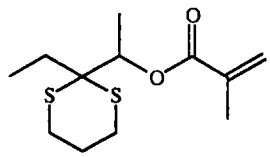
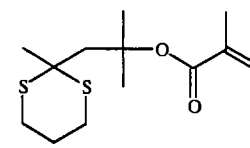
Schéma 115

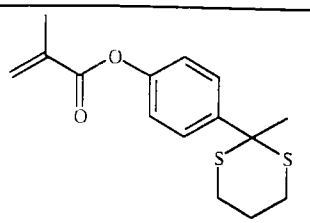
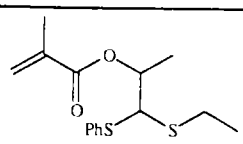
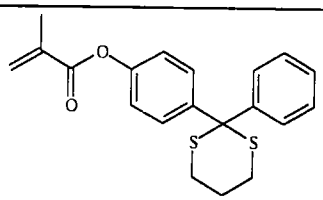
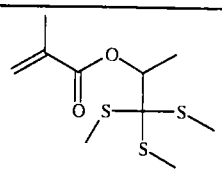
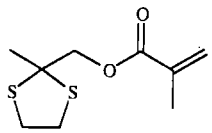
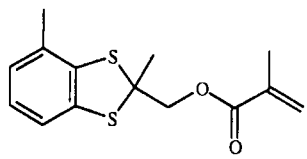
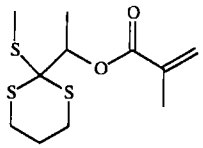
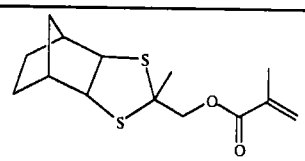
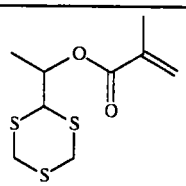
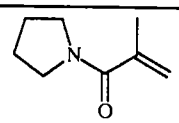
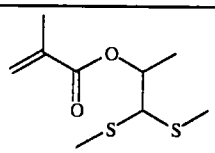
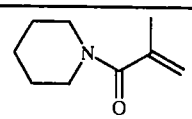
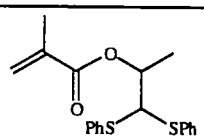
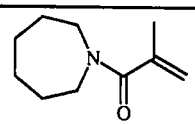
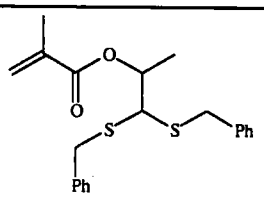
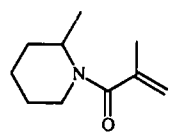
ANNEXE III

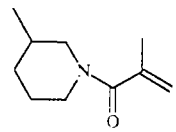
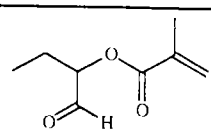
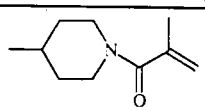
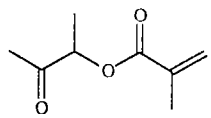
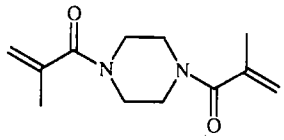
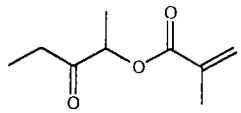
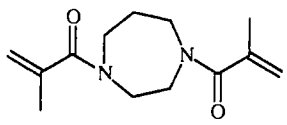
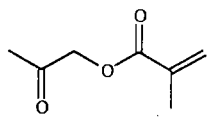
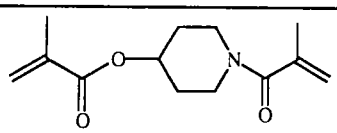
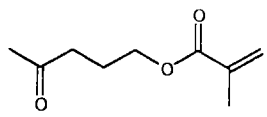
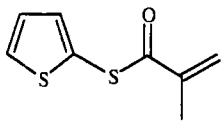
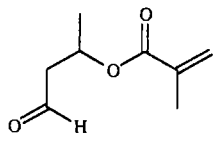
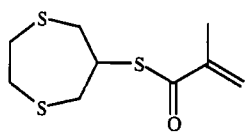
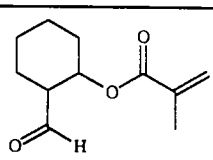
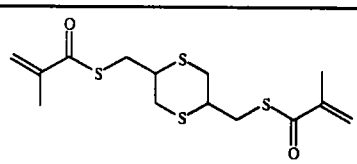
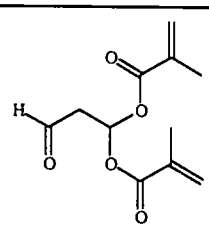
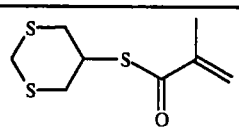
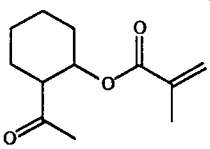
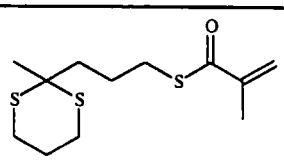
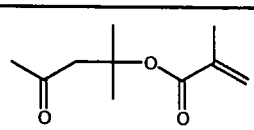
ANNEXE III

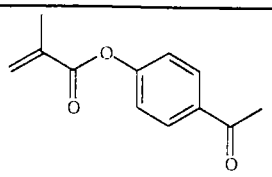
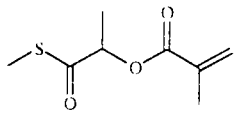
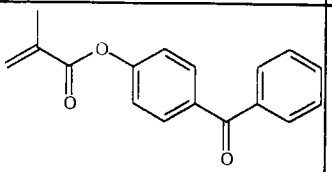
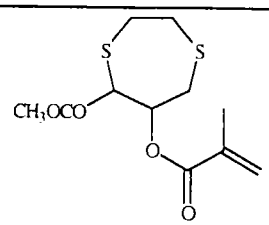
Tableau récapitulatif des mesures optiques

n°	formule développée	n_D^{20}	ν_D	n°	formule développée	n_D^{20}	ν_D
42a		1.4545	46.9	**43g**		1.4531	33.8
42b		1.4556	45.6	**44a**		1.5022	37.1
42c		solide		**44b**		1.5017	40.8
43a		1.4568	41.9	**44c**		1.5022	40.8
43b		1.4599	45.0	**44d**		1.5509	37.0
43c		solide		**44e**		1.5215	-
43d		1.4437	43.4	**44f**		1.5460	40.1
43e		1.4464	48.0	**44g**		1.5447	39.5
43f				**44h**		1.5392	38.8
				44i		1.5125	38.0

n°	formule développée	n_D^{20}	v_D	n°	formule développée	n_D^{20}	v_D
44j		1.5433	36.0	**45f**		1.5352	38.0
44k		1.5216	32.0	**45g**		1.5268	39.9
45a		1.5295	44.2	**45h**		1.5281	40.0
45b		1.5203	39.5	**45i**		1.5288	40.2
45c		solide		**45j**		1.5048	38.9
45d		1.5300	39.2	**45k**		1.5425	41.7
45e		1.5273	40.5	**45l**		1.5215	38.6

n°	formule développée	n_D^{20}	ν_D	n°	formule développée	n_D^{20}	ν_D
45m		1.5742	30.8	**46d**		1.5539	29.9
45n		solide		**46e**		1.5394	36.7
45o		1.5227	39.8	**46f**		1.5706	27.5
45p		1.5521	40.4	**46g**		1.5294	37.6
45q		1.5790	36.9	**48a**		1.4799	38.8
46a		1.5083	38.9	**48b**		1.4823	42.5
46b		1.5903	27.6	**48c**		1.4847	41.9
46c		1.5715	31.2	**48d**		1.4775	31.0

n°	formule développée	n_D^{20}	v_D	n°	formule développée	n_D^{20}	v_D
48e		1.4737	31.5	**63b**		1.4595	47.6
48f		1.4789	30.4	**63d**		1.4377	46.9
48g		solide		**63e**		1.4431	51.2
48h		1.5032	37.7	**63f**		1.4470	42.8
48i		1.4950	41.5	**63g**		1.4492	42.1
55a		1.601		**63h**		1.4428	41.5
55b		1.5927	33.9	**63i**		1.4729	45.6
55c		1.5984	30.5	**63j**		1.4698	46.0
55d		1.5960	31.6	**63k**		1.4784	40.7
55e		1.5695	33.6	**63l**		1.4440	44.9

n°	formule développée	n_D^{20}	v_D	n°	formule développée	n_D^{20}	v_D
63m		solide		**67**		1.4801	38.3
63n		solide		**78**		1.5235	41.1

1 D. JURY Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (juin **1997**)

2 H. Bach, N. Neuroth, The Properties of Optical Glass, Springer-Verlag, Berlin (**1995**)

3 H.Scholze, Glass : Nature, Structure, and Properties, Springer-Verlag, New-York (**1990**)

4 J. Bicerano, Computational Modeling of Polymers ; Marcel Dekker, Inc., New-York (**1992**)

5 D. W. Van Krevelen, Properties of Polymer, Elsevier, 3ème edition, Amsterdam, (**1990**)

6 MITSUI, JP 1.311.118 (**1989**) ; JP 2.58517 (**1990**) ; EP 378.895 (**1990**)

7 TOKUYAMA SODA, JP 3.251.587 (**1991**)

8 TOKUYAMA SODA KK JP 3220172 (**1991**)

9 NIPPON SHOKUBAI KK EP 273710 (**1988**)

10 TORAY IND INC JP 05105772 (**1993**)

11 SHOWA DENKO KK JP 2258819 (**1990**)

12 NIPPON SHEET GLASS CO LTD, EP 524477 (**1993**) ; JP 04372611 (**1993**)

13 MITSUI PETROCHEM IND CO LTD, JP 04323209 (**1994**) ; JP 04321662 (**1992**)

14 BAYER AG DE 4011868 (**1991**)

15 TORAY IND INC JP 07096555 (**1995**)

16 TORAY IND INC EP 384725 (**1990**)

17 MITSUI TOATSU CHEM INC EP 659790 (**1995**)

18 TOKYO KEIKAKU KK JP 05215995 (**1993**)

19 RHONE POULENC CHIM EP 490778 (**1990**)

20 TOKUYAMA SODA KK JP 3143905 (**1991**)

21 KUREHA CHEM IND KK JP 2150410 (**1990**)

22 MITSUBISHI RAYON CO LTD JP 07196751 (**1995**)

23 MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTD. JP 05287050 (**1993**)

24 TOKYO KEIKAKU KK JP 05142501 (**1993**)

25 NIPPON OILS & FATS KK JP 4011613 (**1992**)

26 NIPPON OILS & FATS KK JP 4011612 (**1992**)

27 KUREHA CHEM IND CO LTD JP 05051419 (**1993**)

28 NIPPON OILS & FATS CO LTD JP 04372611 (**1993**)

29 TOKUYAMA SODA KK JP 06116336 (**1994**)

30 MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD JP 05341102 (**1993**)

31 GODIAN « La polymérisation : principes et applications », Polytechnica (**1994**)

32 TOKYO KEIKAKU KK JP 06202049 (**1994**)

33 TORAY IND INC WO 9400495 (**1994**)

34 TOKYO KEIKAKU KK JP 06123856 (**1994**)

35 TOKYO KEIKAKU KK JP 06123855 (**1994**)

36 MITSUBISHI PETROCHE EP 482572 (**1992**)

37 NIPPON OILS & FATS JP 04093306 (**1992**)

38 MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD JP 06032843 (**1994**)

39 SHOWA DENKO KK JP 3212430 (**1991**)

40 TOKYO KEIKAKU KK JP 06123858 (**1994**)

41 NIPPON OILS & FATS CO LTD JP 04300909 (**1991**)

42 TOKIO KEIKAKU KK JP 05215995 (**1992**)

43 SEKISUI CHEM IND CO LTD JP 07145106 (**1995**)

44 NIPPON SHOKUBAI KAGAKU JP 3268707 (**1988**)

45 TORAY IND INC JP 2247205 (**1990**)

46 « Organic Reaction » Vol.15, p 3-197.

47 Dieckmann, Ber.**1894**, 27, p102.

48 W.L.Carrick and A.Fry, J. Amer. Chem. Soc. **1955**, 77, p4381.

49 Jery March, « Advanced Organic Chemistry »,Wiley, Fourth Edition, p330-337, p880-881.

50 Johnson, Adv. Phys. Org. Chem.**1967**, 5, p237-330.

51 N.J.Leonard and C.W.Schimelpfenig, J. Org. Chem. **1958**, 23, p1708.

52 C.W.Schimelpfenig, Y.T.Lin and J.F.Waller, Jr., J. Org. Chem. **1963**, 28, p805.

53 Meyer, Lobo, and Marquis, J. Org. Chem. **1965**, 30, p183.

54 K.Sisido, K.Utimoto, and T.Isida, J. Org. Chem. **1964**, 29, p2781.

55 B. Dietrich, P.Viout, J-M. Lehn, « Aspects des composés de la chimie des composés macrocycliques », InterEditions, Paris (**1991**).

56 J. Dale, Tetrahedron **1974**, 30, p1683.

57 N.J. Leonard, F.E. Fischer, E. Barthel Jr., J. Amer. Chem. Soc.**1951**, 73, p2371.

58 E.A. Prill, S.M. McElvain, J. Amer. Chem. Soc.**1933**, 55, p1233.

59 N.J. Leonard and W.V. Ruyle, J. Amer. Chem. Soc.**1949**, 71, p3094.

60 W.S. Saari, A.W.Raab, S.W.King, J. Org. Chem.**1971**, 36, p1711.

61 L. Rossa, F. Vögtle, « Topics in Current Chemistry » **1983**, 1, p113.

62 C.H.Snyder, M.J.Micklus, J. Org. Chem.**1970**, 35, p265.

63 R.B.Woodward, R.H.Eastman, J. Amer. Chem. Soc.**1946**, 68, p2229.

64 N.J. Leonard, J. Figueras, J. Amer. Chem. Soc.**1952**, 74, p917.

65 J. Org. Chem.**1946**, p155.

66 P. Karrer und H. Schmid, Helv. Chim. Act. **1944**, 27, p116.

67 E.A. Fehnel, J. Amer. Chem. Soc. **1952**, p1569.

68 A. Lütringhaus und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem.**1959**, 624, p97.

69 E. Reids, « Organic Chemistry of Bivalent Sulfur », Chemical Publishing Co. Ny. 771 Vol.118, **1958**.

70 Crowley, Rapoport, J. Org. Chem.**1980**, 45, p3215.

71 Yamada, Ishii, Kimura, Hosaka, Tetrahedron Letters **1981**, 22, p1353.

72 W.F.Gannon and H.O. House, Org. Synth.**1960**, Vol.40, p14.

73 E. Jucker und E. Rissi, Helv. Chim. Act.**1962**, Vol.XLV, Fasc. VII, p2383.

74 J.R. Piper, L.McCombs Rose, and T.P. Johnston, J. Org. Chem.**1972**, 37, p4476.

75 E.G. Howard and R.V. Lindsey, Jr., J. Amer. Chem. Soc.**1960**, 82, p158.

76 C.C.Price and G.W.Stacy J. Amer. Chem. Soc.**1946**, 68, p498.

77 J.M. Castex, J.F. Roussel, J-L. Mieloszynski, Sulfur Letters **1984**, 2, p77.

78 C.A. 84, 4476, **1976**.

79 J-L. Mieloszynski, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (**1984**).

80 E.V. Dehmlow / S.S.Dehmlow, « Phase Transfer Catalysis ».

81 P. Caubère, « Le transfert de phase et son utilisation en Chimie Organique », Masson S.A. (**1982**).

82 O. Oberkane, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (**1990**).

83 E.J. Corey und Dieter Seebach, Angew. Chem.**1965**, Nr24, p1134.

84 A. Streitwieser, Jr. and S.P. Ewing, J. Amer. Chem. Soc.**1975**, 97, p190.

85 A. Streitwieser, Jr. and S.P. Ewing, J. Amer. Chem. Soc.**1975**, 97, p191.

86 Shigeru Oae, « Organic Sulfur Chemistry : Structure and Mecanism ».

87 S. Oae, W. Tagaki, and A. Ohno, J. Amer. Chem. Soc.**1961**, 83, p5036.

88 D. Seebach, E.J. Corey, J. Org. Chem.**1975**, 40, p231.

89 E.J. Corey, J. Org. Chem. **1968**, 33, p298.

90 E.J. Corey und D. Seebach, Angew. Chem. **1965**, Nr.24, p1134.

91 E.J. Corey und D. Seebach, Angew. Chem. Int. Ed. **1965**, Vol.4, No12, p1075.

92 D. Seebach, Synthesis **1969**, p17.

93 D. Seebach, E.J. Corey und A.K. Beck, Chem. Ber. **1974**, 107, p367-379.

94 D. Seebach, E.J. Corey and A.K. Beck, Org. Synth. Vol.51, p39.

95 E.J.Corey, and D.Seebach, Org. Synth. Vol.50, p72.

96 D. Seebach, E.J. Corey, J. Org.Chem.**1975**, 40, p231.

97 D. Seebach, Angew. Chem. **1967**, 10, p468.

98 D. Seebach, Chem. Ber. **1972**, 105, p487-510.

99 P.R. Halfpenny, D.C. Horwell, D.C. Rees, Synthesis **1990**, p517-519.

100 A. Fröhling and J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **1962**, p1009.

101 A.W. Herriott, Synthesis **1975**, p447.

102 D. James, R. Massy, Synthesis **1987**, p589.

103 I.E. Pollak, G.F. Grillot, J. Org. Chem. **1967**, 32, p3101.

104 O.S. Wong, L.A. Sternsen, R.L. Schowen, J. Amer. Chem. Soc.**1985**, 107, p6421.

105 R.G. Kallen, J. Amer. Chem. Soc. **1971**, 93, p6236.

106 « Organosulfur Chemistry. Synthetic Aspects » Edited by Philip Page.

107 L.F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc.**1954**, 76, p1945.

108 H. Hauptmann, J. Amer. Chem. Soc.**1947**, 69, p562.

109 J. Romo, G. Rosenkrauz and C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc.**1951**, 73, p4961.

110 J.W. Rolls, R.M. Dodson and B. Riegel, J. Amer. Chem. Soc.**1949**, 71, p3320.

111 K. Kipnis and J. Ornfelt, J. Amer. Chem. Soc.**1949**, 71, p3555.

112 E.P. Oliveto, T. Clayton and E.B.Hershberg, J. Amer. Chem. Soc.**1953**, 75, p486.

113 C. Djerassi and M. Gorman, J. Amer. Chem. Soc., **1953**, 75, p3704.

114 E. Fujita, Y. Nagao and K. Kaneko, Chem. Pharm. Bull. **1978**, 26, p3743-3751.

115 B.S. Ong, Tetrahedron Letters **1980**, 21, p4225.

116 R.B. Perni, Synth. Commun. **1989**, 19, p2383.

117 Jerry March, « Adv. Org. Chem. », Fourth Edition, p352.

118 B.S.Ong and T.H.Chan, Synth.Commun.**1977**, 7, p283-286.

119 Mc. Omie, J.F.W., ed, « Protective groups in Organic Chemistry », Plenum Press, 21 (**1973**).

120 T.W. Greene, Protective Groups in Organic Synthesis, Wiley, 39 (**1980**)

121 P.D.Bartlett and Tirthankar Ghosh, J.Org.Chem.**1987**, 52, p4937-4943.

122 R.C.Arnold, A.P.Lien and R.M.Alm, J.Amer.Chem.Soc.**1950**, p731.

123 M.Porter, B.Saville, A.A.Watson, J.Chem.Soc. **1963**, p346-356.

124 M.. Cerf, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (**1991**).

125 E.J. Corey, and J.I. Shulman, Org. Synth. Vol.50, p104.

126 HOYA, EP 0,435,306 (**1990**).

127 S. Ikegami, J. Ohishi, and Y. Shimizu, Tetrahedron Letters **1975**, 45, p3923-3926.

128 W.H. Mueller and P.E. Butler, J. Amer. Chem. Soc.**1968**, p2075.

129 W.H. Mueller, Angew. Chem. Int. Ed. **1969**, 8, p482.

130 G.G. Urguhart, J.W. Gates, J. Conner, R. Conner, Org. Synth. **1941**, 21, p36.

131 L. Robert, F. Smith, V. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **1946**, 68, p2103.

132 I. Degani, R. Fochi, M. Santi, Synthesis **1977**, p873.

133 G.R. Noller, R. Dinsmore, Organic Synthesis, **1943**, Coll.Vol.2, p358.

134 T. Nishio, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1989**, 4, p205.

135 Badische Anilin & Soda-Fabrik, Ger. 805,641 (**1951**) ; C.A. 47 : 602g.

136 W. Reppe, A. Magin, C. Schuster, R. Keller, Ann. **1953**, 1, p582 ; C.A. 48 : 11307d.

137 Badische Anilin & Soda-Fabrik, Ger. 856,293 (**1952**) ; C.A. 50 : 1896a.

138 H.T. Neher, E.H. Specht, E.J. Kelley, US 2,888,480 (**1959**) ; C.A. 53 : 21670a.

139 Badische Anilin & Soda-Fabrik, Belg. 615,697 (**1961**) ; C.A. 58 : 10087c.

140 J.F. Knifton, US 3,933,884 (**1973**) ; C.A. 84 : 105018z.

141 E. Schaumann, B. Mergardt, J. Chem. Soc., Perkin Trans.I **1989**, 7, p1361.

142 A. Armen, R.E. Gentry, US 2,945,843 (**1960**) ; C.A. 54 : 23428h.

143 M. Tatsuto, F. Yasuaki, Y. Masahiro, Y. Tetsuya, T. Norio, JP 01,226,870 [89,226,870] (**1988**) ; C.A. 112 : 99463u.

144 M.A. Korshunov, R.G. Kuzovleva, L.V. Khokhlova, Sb. Nauch. Tr., Yaroslav. Tekhnol. Inst **1972**, 22, p90 ; C.A. 79 : 115087g.

145 J. Lab, Rgreen, J. Org. Chem. **1955**, 20, p1030 ; C.A. 50 : 6452i.

146 M.M. Koton, T.M. Kiseleva, K.S. Podgorskaya, Zh. Obshch. Khim.**1956**, 26, p475 ; C.A. 50 : 13815a.

147 G. Sumrell, G.E. Ham, E.D. Hornbaker, J. Amer. Chem. Soc. **1958**, 80, p2509 ; C.A. 52 : 18202i.

148 A.E. Brachman, J. Polymer. Sci. **1959**, 36, p560 ; C.A. 53 : 17563i.

149 Daicel Chemical Industries, JP 59,134,776 [84,134,776] (**1983**) ; C.A. 101 : 21071d.

150 A.S. Bank, E.N. Shakirova, B.D. Saidov, Sin. Novykh Monomerov **1973**, p118 ; C.A. 84 : 105018z.

151 H.C.C. Christophersen, Acta. Chem. Scand. **1971**, 25, p1162 ; C.A. 75 : 76086b.

152 G.P. Sharnin, V.V. Nurgatin, L.A. Trutneva, Zh. Org. Khim. **1972**, 8, p1490 ; C.A. 77 : 113989n.

153 Huptschein, R.B. Hager, T.C. Allen, Brit 1,211,034 (**1967**) ; C.A. 74 : 23512t.

154 I. Masao, K. Yoshinobu, S. Katsuyoshi, JP 63,188,660 [88,188,660] (**1987**) ; C.A. 110 : 115497z.

155 K. Yoshinobu, S. Katsuoshi, JP 63,316,766 [88,316,766] (**1987**) ; C.A. 111 : 40074u.

156 Farbenfabriken Bayer A.-G., Neth. Apll. **1965**, 601, p856 ; C.A. 66 : 28547v.

157 Oyama Hiroshi, Umeda Ten, JP 60,149,554 [85,149,554] (**1984**) ; C.A. 104 : 33875h.

158 H.J. Vahlensieck, J. Amort, Ger. Offen. 2,508,931 (**1975**) ; C.A. 85 : 161286t.

159 P.L. Pacini, US 3,445,491 (**1967**) ; C.A. 71 : 40163c.

160 E.K. Kleiner, P.L. Pacini, US 3,497,575 (**1967**) ; C.A. 72 : 80281s.

161 G. Sumrell, G.E. Ham, E.D. Hornbacker, J. Amer. Chem. Soc. **1958**, 80, p2509 ; C.A. 52 : 18202i.

162 N.Kydonieus, S.R.Sandler, Ger.Offen. 2,519,305 (**1974**) ; C.A. 84 : 58662t.

163 Matsuda Tatshuhito, Funae Yasuaki, Yosida Masahiro, Takaya Tsuguo, EP 273,661 (**1986**) ; C.A. 110 : 39509n.

164 Matsuda Tatshuhito, Funae Yasuaki, Yosida Masahiro, Yamamoto Tetsuya, Takatani Norio, JP 02,03,675 (**1988**) ; C.A. 113 : 5723z.

165 L. Field, Synthesis **1978**, p713.

166 S. Masamura, S. Kamata, J. Diakers, Y. Sugihara, Can. J. Chem. **1975**, Vol.53, p3694.

167 S. Yamada, Y. Yokoyama, T. Shioiri, J. Org. Chem. **1974**, 39, p3302.

168 Sunggak Kim and Sungbong Yang, Chem. Lett. **1981**, p133-134.

169 B. Neises, W. Steglich, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1978**, 17, p522.

170 Y. Watanabe, S. Shoda, T. Mukaiyama, Chem. Letters **1976**, p741-742.

171 H.J. Gais, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1977**, 16, p244.

172 G.O. Spessard, W.K. Chan, S. Masamura, Organic Syntheses, Vol61, p134.

173 S. Ahmad, J. Iqbal, Tetrahedron Letters **1986**, 32, p3791.

174 ROEHM, US 5,384,879 (**1995**).

175 C.R. Johnson, J.E. Keiser, and J.C. Sharp, J. Org. Chem.**1969**, 34, p860.

176 W. Von E. Doering, and L.K. Levy, J. Amer. Chem. Soc.**1955**, p509.

177 S.W. Staley, D.W. Reichard, J. Amer. Chem. Soc. **1969**, p3999.

178 G.W. Kirby, AW. Lochead, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, p1469.

179 G.W. Kirby, A.W. Lochead and G.N. Shedrake, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, p922.

180 G.W. Kirby, A.W. Lochead, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, p1325.

181 Deg'l Innocenti, Alfredo Ricci, Alessandro Mordini, and Gianna Reginato, J. Org. Chem. **1991**, 56, p7323-7328.

182 C.R. Johnson and F.L. Billman, J. Org. Chem. **1971**, 96, p67.

183a J. Amer. Chem. Soc. **1963**, p1409.

183b K.Kozima, K.Sakashita and S.Maeda, J.Amer.Chem.Soc. **1953**, p1965-1969.

184 M. Curci, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (**1992**).

185 R. Bishop, Organic Syntheses, Vol.70, p120.

186 F. Lautenschlaeger, Can. J. Chem. **1966**, 44, pp2813.

187 B.T. Gröbel, D. Seebach, Synthesis, **1977**, p357.

188 E.J. Corey, and B.W. Erickson, J. Org. Chem. **1971**, 36, p3553.

189 D. Seebach, Synthesis **1969**, p17.

190 C.A. Reece, J.O. Rodin, R.G. Brownlee, W.G. Duncan and R.M. Silverstein, Tetrahedron, **1968**, 24, p4249.

191 P. Stutz and P.A. Stadler, Org. Synth. **1977**, 8, p56.

192 H. Redlich and W. Francke, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1984**, 23, p519.

193 E. Fujita, Y. Nagao and K. Kaneko, Chem. Pharm. Bull. **1978**, 26, p3743.

194 T.L. Ho and C.M. Wong, Can. J. Chem. **1972**, 50, p3740.

195 T.L. Ho and R.J. Hill and C.M. Wong, Heterocycles **1988**, 27, p1719.

196 J.C.A. Chivers and Smiles, J. Chem. Soc. **1928**, p697.

197 H.J. Cristan, A. Bazbouz, P. Morand and P. Torveilles, Tetrahedron Letters **1986**, 27, p2965.

198 M.T.M.El- Wassimy, K.A. Jorgenson and S.O. Lawesson, J. Chem. Soc., Perkin Trans I **1983**, p2201.

199 Hsin-Lan Wang Chang, Tetrahedron Letters **1972**, 19, p1989-1990.

200 M. Fetizon, and M. Jurion, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, p383.

201 T. Oishi, K. Kamemoto, and Y. Ban, Tetrahedron Letters **1972**, 11, p1085-1088.

202 E. Vedejs, and P.L. Fuchs, J. Org. Chem. **1971**, 36, p366.

203 I. Degani, R. Fochi, V. Regondi, Synthesis **1981**, p51.

204 M. Hojo, R. Masuda, Synthesis **1976**, p678.

205 R. Harville and S.F. Reed, Jr., J. Org. Chem. **1968**, 33, p3976.

206 R.A. Ellison, W.D. Woessner and C.C. Williams, J. Org. Chem. **1974**, 39, p1431.

207 R.A. Ellison, W.D. Woessner and C.C. Williams, J. Org. Chem. **1972**, 37, p2757.

208 W.D. Woessner, Chem. Lett. **1976**, p43-46.

209 I. Degani, S. Dughera, R. Fochi, A. Gatti, Synthesis **1996**, p467.

210 M. Barbero, S. Cadamuro, I. Degani, S. Dughera, R. Fochi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1993**, p2075.

211 H. Hauptmann, and W.F. Walter, Chem. Rev. **1961**, p347.

212 « Organic Reactions », Vol.12, Desulfurization with Raney Nickel.

213 I. Degani, and R. Fochi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1978**, p1133.

214 N.S. Crossley and H.B. Henbest, J. Chem. Soc. **1960**, p4413.

215 V. Georgian, R. Harrisson, N. Gubisch, J. Amer. Chem. Soc. **1959**, 81, p5834.

216 S. Becker, Y. Fort, R. Vanderesse and P. Caubère, Tetrahedron Letters **1988**, 29, p2963.

217 J.D. Roberts, W.T. Moreland, Jr., and W. Frazer, J. Amer. Chem. Soc. **1953**, p637.

218 S. Archer, T.R. Lewis, C.M. Martini and M. Jackman, J. Amer. Chem. Soc. **1954**, p4915.

219 M.S. Newman, and H.M. Walborsky, J. Amer. Chem. Soc. **1950**, 72, p4296.

220 H. Hauptmann, J. Amer. Chem. Soc. **1947**, 69, p562.

221 M.L. Wolfrom, and J.V. Karabinos, J. Amer. Chem. Soc. **1944**, p909.

222 C.R. Johnson and D.Mc. Cants, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **1965**, p1109-1114.

223 V.K. Aggarwal, I.W. Davies, R.J. Franklin, J. Maddock, M.F. Mahon and K.C. Molloy, J. Chem. Soc. Perkin Trans I **1991**, p662.

224 R. Lett and A. Marguet, Tetrahedron **1974**, Vol.30, p3379-3392.

225 V. Conte, F.Di Furia, G. Licini, G. Modena, Tetrahedron Letters **1989**, 30, p4859.

226 E.Breitmaier and W.Voelter, Carbon-13 NMR Spectroscopy, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.

227 J.B.Lambert, D.A.Netzel, H.-n.Sun, and K.L.Lilianstrom, J.Amer.Chem.Soc. **1976**, p3378.

228 G.W.Buchanan and T.Durst, Tetrahedron Lett. **1975**, p1683.

229 F.A.Carey, O.D.Dailey, Jr., O.Hernandez and J.R.Tucker, J.Org.Chem. **1976**, Vol 41, p3975.

230 F.A.Carey, O.D.Dailey, Jr., and O.Hernandez, J.Org.Chem. **1976**, Vol 41, p3979.

231 R.F.Bryan, F.A.Carey, O.D.Dailey, Jr., R.J.Maher, and R.W.Miller, J.Org.Chem. **1978**, Vol43, p90.

232 F.A.Carey, O.D.Dailey, Jr., and W.C.Hutton, J.Org.Chem. **1978**, Vol 43, p96.

233 B.M. Trost, D.P.C.Mc. Elvain, Tetrahedron Letters **1981**, 22, p1287.

234 « Organic Reactions », Vol.40, The Pummerer Reaction of Sulfinyl Compounds, p157.

235 R. Pummerer, Ber. **1909**, 42, p2282.

236 R. Pummerer, Ber. **1910**, 43, p1401.

237 L. Horner, Justus Liebigs Ann. Chem. **1960**, 631, p198.

238 S. Oae, T. Kito, S. Kawamura, and Y. Kitaoka, Tetrahedron **1963**, 19, p817.

239 S. Iriuchijima, K. Maniwa, and G-I. Tsuchihashi, J. Amer. Chem. Soc. **1974**, p4280.

240 S. Wolfe and P.M. Kazmaier, Can. J. Chem. **1979**, 57, p2388.

241 S. Oae, O. Itoh, T. Numata and T. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1983**, 56, p270.

242 L. Horner, und P. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. **1959**, 626, p19.

243 S. Iriuchijama, K. Maniwa, and G.I. Tsuchihashi, J. Amer. Chem. Soc. **1974**, p4280.

244 C.R. Johnson and G. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. **1969**, p682.

245 S. Wolfe and P.M. Kazmaier, Can. J. Chem. **1979**, Vol.57, p2388.

246 Document ELF ATOCHEM, « Stabilisants des monomères acryliques »