

## Nouvelle voie de synthèse de quinoléine-4(1H)-thiones par thermolyse d'énaminothioesters

Jacques Emmanuel Moussouna, James Bouquant\*, Josselin Chuche

Laboratoire des Réarrangements Thermiques et Photochimiques associé au CNRS,  
Université de Reims Champagne-Ardenne, 51062 Reims Cedex, France

(reçu le 25 octobre 1994, accepté le 7 février 1995)

**Summary – A novel synthesis of quinoline-4(1H)-thiones by thermolysis of enaminothioesters.** A novel synthesis producing good yields of quinoline-4(1H)-thiones and involving the flow vacuum pyrolysis of enaminothioesters has been developed. The results are discussed in terms of the intermediate formation of iminothioketenes, whose electrocyclization leads to the title compounds.

**$\beta$ -oxodithioester /  $\beta$ -oxothionoester / N-phenylenaminodithioester / N-phenylenaminothionoester / quinoline-4(1H)-thione / flow thermolysis**

### Introduction

Les quinoléine-4(1H)-thiones II qui peuvent présenter, comme les quinoléine-4(1H)-ones I, un large spectre de propriétés pharmacologiques [1] ont été relativement peu étudiées (fig 1). A notre connaissance la majorité des méthodes de synthèse des composés II utilisent, pour l'introduction du soufre, des systèmes bicycliques apparentés à la quinoléine [2-5]. Ainsi, deux méthodes ont été décrites dans la littérature pour la synthèse des quinoléine-4(1H)-thiones : la première et la plus utilisée fait appel à la thionation des quinolones [2-5], la seconde à un réarrangement de thio-Claisen de quinoléines possédant un groupement thioether allylique en position 4 [6,7].

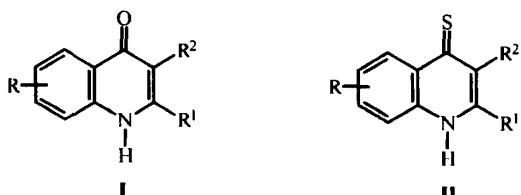


Fig 1

La réaction de Conrad-Limpach est une méthode générale et simple d'accès aux quinolones I [8-14]. Elle consiste à chauffer vers 250°C un 3-anilinoacrylate (X = Y = O, fig 2) pour effectuer une cyclisation avec élimination d'une molécule d'alcool. Cette réaction fait intervenir un intermédiaire  $\alpha$ -iminocéténique [15, 16]. Dans le cadre de nos travaux sur l'utilisation

de systèmes cumuléniques  $\alpha$ -insaturés (vide infra) pour la synthèse de composés hétérocycliques [15, 17] nous avons exploré la possibilité de préparer les quinoléine-4(1H)-thiones II en remplaçant le groupe fonctionnel ester de la réaction de Conrad-Limpach par un groupement dithioester (X = Y = S) ou thionoester (X = S, Y = O) afin d'accéder directement et en une seule étape à ces quinoléine-4(1H)-thiones.

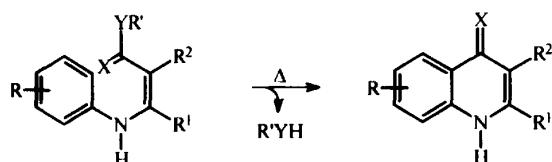


Fig 2

Dans ce mémoire nous rapportons les résultats relatifs à la thermolyse en phase gazeuse et en régime dynamique de N-phenylenaminothioesters obtenus par condensation de l'aniline avec des  $\beta$ -oxodithioesters et des  $\beta$ -oxothionoesters.

### Résultats et discussion

#### Synthèse des $\beta$ -oxodithioesters 1-5

Plusieurs méthodes de synthèse de ces composés ont été décrites dans la littérature, une de ces méthodes fait appel à la condensation en milieu basique du disulfure de carbone sur une cétone suivie d'une alkylation «in

\* Correspondance et tirés à part

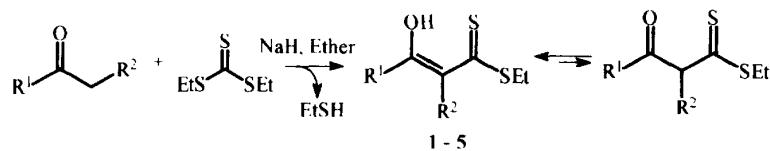


Fig 3

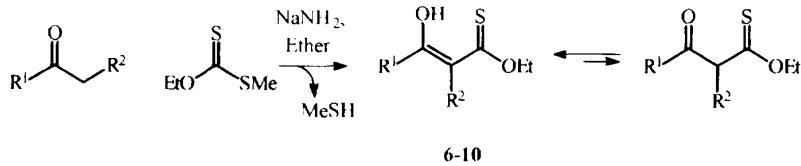


Fig 4

*situ*» des  $\beta$ -oxodithiocarboxylates intermédiaires [18-25]. La principale limitation de cette approche vient de la formation concurrenante d'un  $\alpha$ -cétodithioacétal de cétène même avec un seul équivalent d'agent alkylant. On peut également accéder à ces composés par condensation d'un dithioester sur un aldéhyde en présence d'une base [26].

Nous avons préféré utiliser une troisième méthode développée par Junjappa qui réalise l'éthylthiocarbonylation de cétones en présence d'hydrure de sodium [27-31]. L'utilisation de deux équivalents de base pour un équivalent de cétone et de trithiocarbonate de diéthyle nous a permis d'une part d'obtenir de meilleurs rendements que Junjappa *et al* [27] et d'autre part de réaliser la réaction dans des conditions douces (fig 3).

Les résultats de cette éthylthiocarbonylation sont donnés dans le tableau I. La structure des composés 1-5 a été établie par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (voir partie expérimentale). Il faut noter que l'équilibre cétone-énol, à l'exception de 2 est déplacé vers la forme énolique.

Tableau I. Synthèse des  $\beta$ -oxodithioesters 1-5.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Temps de réaction	Produits	Rdt % <sup>a</sup>
CH <sub>3</sub>	H	4 h	1	68
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	10 h	2	88
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		12 h	3	75
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		12 h	4	90
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		12 h	5	91 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Rendement en produit isolé

<sup>b</sup> Mélange de forme énolique et de forme cétonique (60/40).

#### Synthèse des $\beta$ -oxothionoesters : 6-10

Parmi les différentes voies d'accès aux  $\beta$ -oxothionoesters [32-35] nous avons retenu une méthode analogue à la précédente basée sur la condensation du dithiocarbonate de *O*-éthyle et de *S*-méthyle sur les cétones en présence de l'amidure de sodium dans l'éther [30].

Les résultats de cette synthèse des  $\beta$ -oxothionoesters 6-10 obtenus avec de bons rendements sont rassemblés dans le tableau II. Comme dans le cas précédent, ces composés sont majoritairement sous forme énolique sauf

pour le composé 10 qui est, comme le composé 2, sous forme cétonique par suite de l'interaction des deux groupements méthyle en *cis* dans la forme énolique.

Tableau II. Synthèse des  $\beta$ -oxothionoesters 6-10.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Temps de réaction	Produits	Rdt % <sup>a</sup>
CH <sub>3</sub>	H	4 h	6	76
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		10 h	7	81
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	10 h	8	58
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	10 h	9	35 <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	10 h	10	27 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Rendement en produit isolé

<sup>b</sup> Les composés 9 et 10 ont été préparés à partir de la butan-2-one et séparés par chromatographie.

#### Synthèse des N-phénylénaminodithioesters 11-15 et des N-phénylénaminothionoesters 16-20

Les *N*-phénylénaminodithioesters et les *N*-phénylénaminothionoesters ont été préparés par condensation de l'aniline sur les  $\beta$ -oxothionoesters en présence de l'acide *p*-toluènesulfonique en quantité catalytique (fig 5). La condensation s'effectue à reflux du toluène pour permettre un entraînement azotropique de l'eau formée. Les temps de réactions varient entre 5 et 14 h.

Les résultats de cette condensation sont rassemblés dans le tableau III. L'examen de ce tableau montre que les *N*-phénylénaminodithioesters et les *N*-phénylénaminothionoesters sont obtenus avec de bons rendements. Il faut remarquer que dans ces conditions opératoires il ne se forme pas d'énaminothioamide [36] ni de

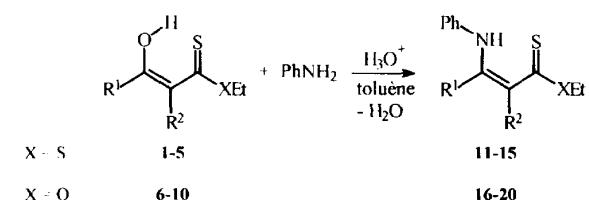


Fig 5

*O,N*-acylacétal de cétène contrairement à ce que nous avons observé avec les alkylamines [37]. Les produits ont été caractérisés par spectroscopie RMN, IR, de masse et par analyse élémentaire, on observe en RMN  $^1\text{H}$  un pic élargi compris entre 13,0 et 16,0 ppm attribué au proton sur l'azote, en RMN  $^{13}\text{C}$  un pic compris entre 200 et 205 ppm et en IR une bande intense et large comprise entre 1 150 et 1 300  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la fonction thioester [38-40].

Tableau III. Synthèse des *N*-phénylénaminodithioesters 11-15 et des *N*-phénylénaminothionoesters 16-20.

	$\beta$ -oxothioesters R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Temps de réaction	Produits	Rdt % <sup>a</sup>
1	CH <sub>3</sub>	H	S	5 h	11	64
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	S	14 h	12	51
3	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	S	S	13 h	13	49
4	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	S	S	13 h	14	82
5	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	S	S	13 h	15	55
6	CH <sub>3</sub>	H	O	3 h	16	80
7	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	O	O	13 h	17	80
8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	O	13 h	18	38
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	O	3 h	19	61
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	5 h	20	60

<sup>a</sup> Rendement en produit isolé

#### Synthèse des quinoléine-4(1*H*)-thiones 21-28

La thermolyse des *N*-phénylénaminodithioesters 11-15 et des *N*-phénylénaminothionoesters 16-20 réalisée dans le toluène comme solvant à 410-430°C pour X = O et à 460-470°C pour X = S (le réarrangement thermique des énaminodithioesters nécessite des températures plus élevées que celui des énaminothioesters), nous a conduit exclusivement aux quinoléine-4(1*H*)-thiones correspondantes (fig 6) qui ont été purifiées par cristallisation dans l'éthanol (sauf indications contraires).

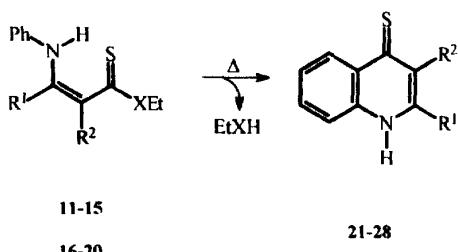


Fig 6

Les résultats de ces thermolyses sont donnés dans le tableau IV. Les quinoléine-4(1*H*)-thiones sont obtenues avec d'excellents rendements. Ces produits ont été caractérisés par spectroscopie RMN, IR, de masse et par analyse élémentaire. On observe en RMN  $^1\text{H}$  un pic élargi vers 12,5 ppm attribué au proton sur l'azote et un pic compris entre 186 et 192 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$  caractéristique d'un groupement thiocabonyle.

Tableau IV. Synthèse des quinoléine-4(1*H*)-thiones 21-28.

Enaminothionoesters R <sup>1</sup>	Enaminodithioesters R <sup>2</sup>	X	Température de thermolyse (°C)	Produits Rdt % <sup>a</sup>	
11	CH <sub>3</sub>	H	S	460	21 95
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	S	470	22 83
13	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	S	S	470	23 88
14	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	S	S	460	24 94
15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	S	S	470	25 90
16	CH <sub>3</sub>	H	O	410	21 95
17	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	O	O	410	24 91
18	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	O	430	26 83
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	O	410	27 90
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	410	28 81

<sup>a</sup> Rendement en produit isolé

#### Mécanisme de formation des quinoléine-4(1*H*)-thiones

La synthèse de quinoléine-4(1*H*)-thiones par thermolyse de *N*-phénylénaminothionoesters peut s'expliquer par la formation d'un intermédiaire iminothiocétène qui serait le résultat d'une élimination 1,4 d'une molécule d'alcool (EtOH) ou de thiol (EtSH) selon la nature des précurseurs. Cet intermédiaire subirait ensuite une électrocyclisation suivie d'une isomérisation pour donner des quinoléine-4(1*H*)-thiones (fig 7).

Un comportement thermique analogue a déjà été observé en série oxygénée [8-12]. Pour expliquer le mécanisme de formation des quinolones par thermolyse d'énaminoesters N-aryls, Blatter et Lukaszewski [16] ont suggéré une électrocyclisation d'un intermédiaire iminocétène par comparaison avec la cyclisation des isothiocyanates d'imidoyle. Plus récemment Wentrup *et al* ont caractérisé par infrarouge un iminocétène précurseur d'une quinolone [41] et la formation d' $\alpha$ -oxo cétènes par thermolyse de  $\beta$ -céto esters énolisables [42]. Au laboratoire nous avons vérifié la formation de ce type d'intermédiaire par une réaction de transestérification thermique [43]. Cette méthodologie a été utilisée dans le cas du 3-phénylamino-4-méthylpent-2-ènethioate de *O*-éthyle 18. Ainsi, la thermolyse en régime dynamique de ce composé en solution dans le méthanol conduit à la formation quantitative du 3-phénylamino-4-méthylpent-2-ènethioate de *O*-méthyle 18' (fig 8), résultant de la fixation de méthanol sur l'iminothiocétène généré.

#### Conclusion

Dans ce travail nous avons montré que la thermolyse en régime dynamique de *N*-phénylénaminothionoesters représente une voie simple et efficace de synthèse de quinoléine-4(1*H*)-thiones. Le mécanisme de la réaction fait intervenir successivement une élimination 1,4 d'alcool ou de thiol suivi d'une électrocyclisation d'un iminothiocétène formé intermédiairement.

C'est une méthode originale qui contrairement à celles décrites dans la littérature, ne nécessite pas la préparation préalable de quinolones.

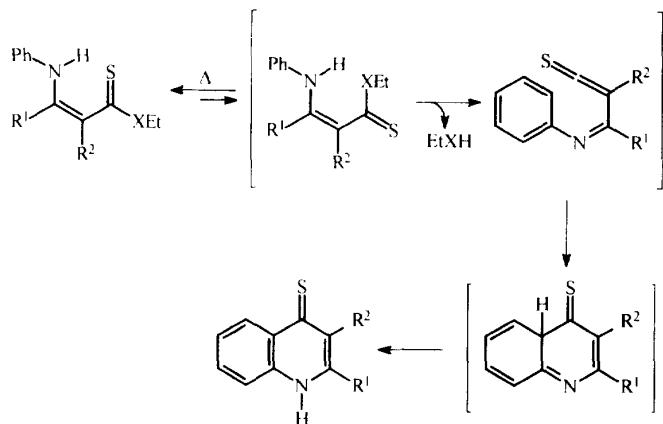


Fig 7

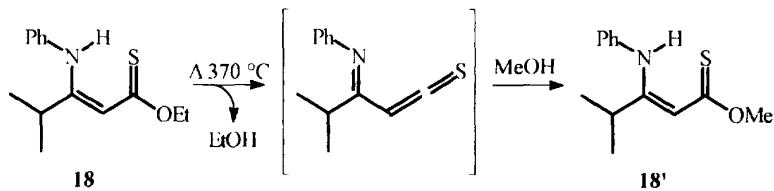


Fig 8

## Partie expérimentale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistrés respectivement à 250 et 62,7 MHz sur un appareil Bruker AC 250. La valeur des déplacements chimiques ( $\delta$ ) est donnée en ppm par rapport au TMS utilisé comme référence interne. Les constantes de couplage ( $J$ ) sont exprimées en hertz et la multiplicité des signaux est indiquée par s : singulet, sl : singulet large, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, qui : quintuplet, sep : septuplet, m : multiplet.

Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Philips SP 2000 en solution dans CHCl<sub>3</sub>. Les nombres d'onde ( $\nu$ ) sont exprimés en cm<sup>-1</sup>.

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'UFR de Pharmacie de l'Université de Reims sur un appareil Jeol D 300 ; l'intensité des pics moléculaires est donnée relativement au pic le plus intense.

Les analyses élémentaires ont été réalisées au service de Microanalyse de l'UFR Sciences de l'université de Reims et au Service Central de microanalyse du CNRS de Lyon.

### Synthèse du trithiocarbonate de O-éthyle et de S-méthyle

Le trithiocarbonate de diéthyle a été préparé selon les méthodes décrites dans la littérature [44, 45]. A une suspension d'hydrure de sodium (4,8 g, 200 mmol) dans le DMSO (200 mL) sous argon à 0°C, sont ajoutés successivement de l'éthanethiol (14,8 mL, 200 mmol), le disulfure de carbone (15,2 g, 12 mL, 200 mmol) et le bromure d'éthyle (21,8 g, 15 mL, 200 mmol). L'agitation est maintenue pendant 30 min puis on laisse reposer le mélange réactionnel pendant 1 h. Celui-ci est ensuite versé dans 500 mL d'eau glacée. Le trithiocarbonate de diéthyle est extrait avec du chlorure de méthylène. La phase organique est lavée à l'eau

glacée pour éliminer les traces de DMSO. Après concentration, la phase organique est distillée sous pression réduite.

Rdt = 80% ; Eb<sub>0,01</sub> = 53°C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) :  $\delta$  1,36 (6H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 3,35 (4H, q,  $J$  = 7,0 Hz).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) :  $\delta$  12,9 (q); 30,6 (t); 223,9 (s).

IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) : 2 970; 1 440; 1 370; 1 250; 1 200; 1 075; 1 010; 870; 820.

SM m/z (%) : 166 (M<sup>+</sup>, 38); 138 (16); 105 (82); 77 (100); 76 (37); 71 (45).

### Synthèse du dithiocarbonate de O-éthyle et de S-méthyle

A une solution d'éthanolate de sodium (600 mmol) dans le DMSO (200 mL) à 0°C et sous argon, est ajouté du disulfure de carbone (45,6 g, 36 mL; 600 mmol) puis de l'iode de méthyle (85,2 g, 37,3 mL; 600 mmol). L'agitation est maintenue pendant 20 min, puis on laisse reposer le mélange réactionnel pendant 1 h. Celui-ci est ensuite versé dans 500 mL d'eau glacée. Le dithiocarbonate de O-éthyle et de S-méthyle est extrait avec du chlorure de méthylène. La phase organique est lavée à l'eau glacée puis concentrée. Le produit réactionnel est ensuite purifié par distillation sous pression réduite.

Rdt = 91% ; Eb<sub>0,01</sub> = 35°C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) :  $\delta$  1,45 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 2,55 (3H, s); 4,65 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) :  $\delta$  13,5 (q); 18,6 (q); 69,7 (t); 215,4 (s).

IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) : 2 980; 1 420; 1 385; 1 360; 1 290; 1 220; 1 160; 1 050; 1 000.

### Synthèse des $\beta$ -oxodithioesters 1-5

#### • Mode opératoire général

Un mélange de cétone (100 mmol = 1 équiv) et du trithiocarbonate de diéthyle (16,6 g, 100 mmol = 1 équiv) est ajouté sous argon à une suspension d'hydrure de sodium (4,8 g, 200 mmol = 2 équiv) dans l'éther (200 mL) à 0°C. On ramène la solution à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 4 à 10 h. Le mélange est ensuite versé dans 300 mL d'eau glacée, la phase aqueuse est séparée par décantation, acidifiée par une solution d'acide chlorhydrique à 10% et extraite à l'éther. Après lavage à l'eau puis par une solution saturée de chlorure de sodium, la phase éthérée est séchée sur du sulfate de magnésium puis concentrée. Le produit réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice ou par distillation.

#### • 3-Hydroxybut-2-èneedithioate d'éthyle 1

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 5/95; Rdt = 68%.

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) :  $\delta$  1,33 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 2,01 (3H, s); 3,20 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 6,22 (1H, s); 14,70 (1H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) :  $\delta$  12,8 (q); 22,9 (q); 27,4 (t); 110,2 (d); 174,3 (s); 216,8 (s).

IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) : 2 970; 1 570; 1 400; 1 220; 1 170; 960; 860.

SM m/z (%) : 162 (M<sup>+</sup>, 48); 133 (19); 134 (16); 101 (100); 85 (12); 59 (17).

#### • 2-Méthyl-3-oxopentanedithioate d'éthyle 2

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 5/95; Rdt = 88%.

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) :  $\delta$  1,00 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,30 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,45 (3H, d,  $J$  = 6,2 Hz); 2,50 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 3,20 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 4,30 (1H, q,  $J$  = 6,2 Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) :  $\delta$  7,9 (q); 11,8 (q); 18,1 (q); 30,7 (t); 33,5 (t); 66,9 (d); 204,9 (s); 234,5 (s).

IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) : 2 980; 1 720; 1 450; 1 220; 960; 930.

SM m/z (%) : 190 (M<sup>+</sup>, 43); 134 (16); 129 (13); 72 (48); 71 (22); 57 (100).

Anal calc pour C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub> : C 50,20; H 7,34; S 33,42. Tr : C 50,52; H 7,36; S 33,68.

#### • 2-Hydroxycyclopent-1-ène-1-carbodithioate d'éthyle 3

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 5/95; Rdt = 75%.

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) :  $\delta$  1,30 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,80 (2H, m); 2,60 (2H, m); 2,70 (2H, m); 3,20 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 14,25 (1H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) :  $\delta$  12,8 (q); 18,3 (t); 27,4 (t); 30,8 (t); 35,1 (t); 119,1 (s); 179,9 (s); 212,6 (s).

IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) : 2 960; 1 535; 1 440; 1 220; 960; 910; 840.

SM m/z (%) : 188 (M<sup>+</sup>, 60); 127 (100); 126 (27); 99 (25); 97 (30); 71 (29); 65 (30).

Anal calc pour C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>OS<sub>2</sub> : C 51,03; H 6,42; S 34,05. Tr : C 51,27; H 6,57; S 33,81.

#### • 2-Hydroxycyclohex-1-ène-1-carbodithioate d'éthyle 4

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 3/97; Rdt = 90%.

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) :  $\delta$  1,35 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,70 (4H, m); 2,45 (2H, m); 2,65 (2H, m); 3,21 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 15,65 (s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) :  $\delta$  12,3 (q); 21,1 (t); 22,8 (t); 26,8 (t); 28,2 (t); 31,4 (t); 117,7 (s); 174,1 (s); 216,7 (s).

IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) : 2 940; 1 530; 1 420; 1 290; 1 250; 1 180; 1 160; 990; 940; 920; 870.

SM m/z (%) : 202 (M<sup>+</sup>, 60); 169 (16); 141 (100); 140 (45); 97 (18); 76 (26); 71 (25); 62 (40); 55 (16).

Anal calc pour C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub> : C 53,43; H 6,97; S 31,69. Tr : C 53,28; H 7,00; S 32,21.

#### • 2-Hydroxycyclohept-1-ène-1-carbodithioate d'éthyle 5

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 3/97; Rdt = 91%.

On observe la présence de deux isomères, la forme énolique **5a** et la forme cétonique **5b** dans un rapport de 60/40.

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) :  $\delta$

**5a** : 1,30 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,60 (2H, m); 1,75 (4H, m); 2,60 (2H, m); 2,85 (2H, m); 3,20 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 16,00 (1H, s).

**5b** : 1,35 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,50 (2H, m); 1,75 (2H, m); 2,00 (3H, m); 2,30 (1H, m); 2,50 (1H, m); 3,00 (1H, m); 3,20 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 4,10 (1H, dd,  $J$  = 11,2 Hz,  $J$  = 4,5 Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) :  $\delta$

**5a** : 12,4 (q); 24,5 (t); 26,4 (t); 28,5 (t); 29,5 (t); 31,2 (t); 37,2 (t); 122,6 (s); 181,5 (s); 213,8 (s).

**5b** : 11,7 (q); 25,8 (t); 27,7 (t); 30,1 (t); 30,5 (t); 33,2 (t); 42,4 (t); 73,4 (d); 208,5 (s); 236,1 (s).

IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) : 2 940; 1 710 (**5b**); 1 535 (**5a**); 1 445; 1 200; 1 180; 940.

SM m/z (%) : 216 (M<sup>+</sup>, 56); 155 (100); 154 (55); 93 (56); 67 (28); 55 (30).

Anal calc pour C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>OS<sub>2</sub> : C 55,52; H 7,45; S 29,84. Tr : C 55,86; H 7,57; S 29,31.

### Synthèse des $\beta$ -oxothionoesters 6-10

#### • Mode opératoire général

A une suspension d'amidure de sodium (7,8 g; 200 mmol = 2 équiv) dans le toluène (100 mL) à 0°C, est ajouté goutte à goutte sous argon un mélange de cétone (100 mmol = 1 équiv) et de dithiocarbonate de O-éthyle et de S-méthyle (13,6 g; 100 mmol = 1 équiv). Le mélange réactionnel est ensuite agité de 4 à 10 h à température ambiante puis versé dans 200 mL d'eau glacée. La phase aqueuse est séparée par décantation puis acidifiée par une solution d'acide chlorhydrique à 10%. Les produits réactionnels sont extraits à l'éther. Après lavage à l'eau puis par une solution saturée de chlorure de sodium, la phase éthérée est séchée sur du sulfate de magnésium et concentrée. La purification est réalisée par chromatographie sur gel de silice.

#### • 3-Hydroxybut-2-énethioate de O-éthyle 6

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 15/85; Rdt = 76%.

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) :  $\delta$  1,40 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 2,00 (3H, s); 4,45 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 5,65 (1H, s); 13,75 (1H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) :  $\delta$  13,7 (q); 23,0 (q); 65,2 (t); 103,0 (d); 177,0 (s); 208,4 (s).

IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) : 2 900; 1 600; 1 450; 1 415; 1 300; 1 250; 1 220; 1 030; 1 010; 950.

SM m/z (%) : 146 (M<sup>+</sup>, 100); 118 (20); 101 (40); 87 (82); 85 (84); 69 (22); 43 (64).

#### • 2-Hydroxycyclohex-1-ène-1-carbothioate de O-éthyle 7

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 3/97; Rdt = 81%.

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) :  $\delta$  1,40 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,65 (4H, m); 2,40 (4H, m); 4,50 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 14,15 (1H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62,7 MHz) :  $\delta$  13,7 (q); 21,6 (t); 22,4 (t); 23,9 (t); 30,9 (t); 65,5 (t); 110,6 (s); 175,7 (s); 207,0 (s).  
 IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 940; 1 575; 1 420; 1 300; 1 260; 1 220; 1 195; 1 170; 1 030.  
 SM  $m/z$  (%) : 186 ( $M^+$ , 78); 155 (18); 140 (26); 125 (52); 123 (100); 79 (38); 55 (75).  
 Anal calc pour  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  : C 58,03; H 7,58; S 17,21. Tr : C 57,72; H 7,68; S 17,53.

• 3-Hydroxy-4-méthylpent-2-ènethioate de O-éthyle 8

Eluant : éther/éther de pétrole 10/90; Rdt = 58%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) :  $\delta$  1,15 (6H, d,  $J$  = 7,3 Hz); 1,40 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 2,40 (1H, sept,  $J$  = 7,3 Hz); 4,50 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 5,70 (1H, s); 13,80 (1H, s).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  : 13,8 (q), 19,8 (q); 35,5 (d); 65,1 (t); 100,4 (d); 185,2 (s); 208,8 (s).

IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 970; 1 590; 1 425; 1 375; 1 250; 1 220; 1 118; 1 030; 940.

SM  $m/z$  (%) : 174 ( $M^+$ , 100); 141 (12); 131 (34); 103 (36); 71 (58); 43 (58).

Anal calc pour  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  : C 55,14; H 8,10; S 18,40. Tr : C 55,06; H 8,05; S 19,01.

• 3-Hydroxypent-2-ènethioate de O-éthyle 9

Eluant : éther/éther de pétrole 6/94; Rdt = 35%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) :  $\delta$  1,20 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,40 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 2,30 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 4,47 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 5,65 (1H, s); 13,75 (1H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62,7 MHz) :  $\delta$  10,7 (q); 13,8 (q); 30,0 (t); 65,2 (t); 101,6 (d); 181,7 (s); 208,6 (s).

IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 980; 1 600; 1 430; 1 260; 1 220; 925; 1 030.

SM  $m/z$  (%) : 160 ( $M^+$ , 63); 131 (14); 103 (30); 99 (28); 57 (100); 29 (25).

Anal calc pour  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  : C 52,47; H 7,55; S 20,01. Tr : C 52,10; H 7,36; S 20,48.

• 2-Méthyl-3-oxobutanethioate de O-éthyle 10

Eluant : éther/éther de pétrole 6/94; Rdt = 27%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) :  $\delta$  1,40 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,41 (3H, d,  $J$  = 7,0 Hz); 2,20 (3H, s); 3,9 (1H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 4,6 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62,7 MHz) :  $\delta$  13,3 (q); 15,7 (q); 27,8 (q); 63,8 (d); 68,6 (t); 202,9 (s); 219,0 (s).

IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 990; 1 720; 1 560; 1 370; 1 320; 1 220.

SM  $m/z$  (%) : 160 ( $M^+$ , 63); 118 (20); 89 (20); 72 (42); 57 (35); 43 (100); 28 (25).

Anal calc pour  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  : C 52,47; H 7,55; S 20,01. Tr : C 52,13; H 7,30; S 19,79.

*Synthèse des N-phénylénaminothioesters 11-20*

• Mode opératoire général

L'aniline (20 mmol = 1,2 équiv) dissoute dans le toluène (10 mL) est ajoutée goutte à goutte à une solution de  $\beta$ -oxothioester (18 mmol = 1 équiv) dans le toluène (40 mL) contenant de l'APTS en quantité catalytique. Le mélange réactionnel est chauffé à l'ébullition et l'eau formée est éliminée par entraînement azéotropique grâce à un montage Dean-Stark. Après concentration, le produit réactionnel est purifié soit par chromatographie sur gel de silice soit par cristallisation dans l'éthanol.

• 3-(Phénylamino)but-2-ènedithioate d'éthyle 11

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 2/98; Rdt = 64%;  $F^\circ = 36^\circ\text{C}$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) :  $\delta$  1,35 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 2,05 (3H, s); 3,25 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 6,30 (1H, s); 7,20 (2H, m); 7,30 (1H, m); 7,40 (2H, m); 13,40 (1H, sl).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62,7 MHz) :  $\delta$  13,7 (q); 21,2 (q); 27,0 (t); 109,7 (d); 125,0 (d); 126,4 (d); 129,1 (d); 137,5 (s); 158,9 (s); 205,0 (s).

IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 980; 1 565; 1 490; 1 380; 1 360; 1 220; 970; 880.

SM  $m/z$  (%) : 237 ( $M^+$ , 30); 208 (12); 176 (100); 144 (10); 77 (16).

Anal calc pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NS}_2$  : C 60,72; H 6,37; N 5,90; S 27,01. Tr : C 60,94; H 6,33; N 5,85; S 27,26.

• 3-(Phénylamino)-2-méthylpent-2-ènedithioate d'éthyle 12

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 3/97; Rdt = 51%;  $F^\circ = 61^\circ\text{C}$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) :  $\delta$  1,15 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,40 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 2,30 (3H, s); 2,50 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 3,20 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 7,15 (2H, m); 7,25 (1H, m); 7,35 (2H, m); 15,80 (1H, sl).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62,7 MHz) :  $\delta$  12,2 (q); 13,2 (q); 16,9 (q); 24,0 (t); 28,4 (t); 113,1 (s); 126,3 (d); 126,9 (d); 129,2 (d); 137,8 (s); 165,2 (s); 202,1 (s).

IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 980; 1 560; 1 220; 1 020; 930.

SM  $m/z$  (%) : 265 ( $M^+$ , 25); 236 (51); 204 (62); 132 (62); 93 (19); 77 (100).

Anal calc pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NS}_2$  : C 63,35; H 7,22; N 5,28; S 24,16. Tr : C 63,38; H 7,07; N 5,40; S 24,37.

• 2-(Phénylamino)cyclopent-1-ène-1-carbodithioate d'éthyle 13

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 2/98; Rdt = 49%;  $F^\circ = 44^\circ\text{C}$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) :  $\delta$  1,35 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,75 (2H, m); 2,60 (2H, m); 2,75 (2H, m); 3,25 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 7,20 (3H, m); 7,35 (2H, m); 14,10 (1H, sl).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62,7 MHz) :  $\delta$  13,5 (q); 21,3 (t); 27,1 (t); 32,6 (t); 34,8 (t); 119,2 (s); 123,1 (d); 125,5 (d); 129,1 (d); 138,7 (s); 164,6 (s); 200,7 (s).

IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 970; 1 595; 1 570; 1 470; 1 370; 1 270; 1 220.

SM  $m/z$  (%) : 263 ( $M^+$ , 44); 234 (50); 202 (100); 167 (34); 77 (24).

Anal calc pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NS}_2$  : C 63,84; H 6,51; N 5,32; S 24,34. Tr : C 63,88; H 6,45; N 5,20; S 24,48.

• 2-(Phénylamino)cyclohex-1-ène-1-carbodithioate d'éthyle 14

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 2/98; Rdt = 82%;  $F^\circ = 46^\circ\text{C}$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) :  $\delta$  1,35 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,55 (2H, m); 1,70 (2H, m); 2,45 (2H, m); 2,80 (2H, m); 3,25 (2H, q,  $J$  = 7,0 Hz); 7,15 (2H, m); 7,25 (1H, m); 7,35 (2H, m); 15,6 (1H, sl).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62,7 MHz) :  $\delta$  13,0 (q); 21,1 (t); 22,8 (t); 27,9 (t); 28,1 (t); 29,6 (t); 115,3 (s); 126,1 (d); 126,4 (d); 129,3 (d); 137,4 (s); 160,2 (s); 203,2 (s).

IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 940; 1 590; 1 560; 1 450; 1 370; 1 220; 1 200; 1 170; 1 000.

SM  $m/z$  (%) : 277 ( $M^+$ , 35); 248 (90); 216 (100); 214 (68); 77 (89); 71 (23).

Anal calc pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NS}_2$  : C 64,94; H 6,90; N 5,05; S 23,11. Tr : C 65,06; H 6,85; N 5,23; S 23,04.

• 2-(Phénylamino)cyclohept-1-ène-1-carbodithioate d'éthyle **15**

Produit purifié par cristallisation dans l'éthanol; Rdt = 55%; F° = 106°C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) : δ 1,35 (3H, t, J = 7,0 Hz); 1,70 (6H, m); 2,65 (2H, m); 3,00 (2H, m); 3,20 (2H, q, J = 7,0 Hz); 7,10 (2H, m); 7,25 (1H, m); 7,40 (2H, m); 14,20, (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) δ 13,0 (q); 25,7 (t); 26,6 (t); 28,2 (t); 30,1 (t); 30,6 (t); 30,8 (t); 120,8 (s); 125,6 (d); 126,4 (d); 129,1 (d); 137,6 (s); 166,1 (s); 200,0 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 2 920; 1 590; 1 560; 1 270; 1 250; 1 185; 1 075.

SM m/z (%) : 291 (M<sup>+</sup>, 35); 262 (75); 230 (100); 130 (19); 93 (20); 77 (88).

Anal calc pour C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub> : C 65,93; H 7,26; N 4,81; S 22,00. Tr : C 66,14; H 7,32; N 4,81; S 21,78.

• 3-(Phénylamino)but-2-énethioate de O-éthyle **16**

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 20/80; Rdt = 80%; F° = 31°C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) : δ 1,35 (3H, t, J = 7,0 Hz); 2,05 (3H, s); 4,45 (2H, q, J = 7,0 Hz); 5,60 (1H, s); 7,15 (2H, m); 7,25 (1H, m); 7,35 (2H, m); 12,95 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) : δ 14,1 (q); 21,5 (q); 63,8 (t); 100,9 (d); 125,1 (d); 126,0 (d); 129,1 (d); 138,3 (s); 160,8 (s); 202,8 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 2 980; 1 610; 1 580; 1 490; 1 435; 1 400; 1 285; 1 250; 1 160; 1 040; 1 020.

SM m/z (%) : 221 (M<sup>+</sup>, 42); 176 (42); 160 (100); 144 (30); 118 (35); 91 (31); 77 (95); 65 (22).

Anal calc pour C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NSO : C 65,12; H 6,83; N 6,33; S 14,49. Tr : C 65,08; H 6,74; N 6,28; S 14,62.

• 2-(Phénylamino)cyclohex-1-ène-1-carbothioate de O-éthyle **17**

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 3/97; Rdt = 80%; F° = 50°C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) : δ 1,42 (3H, t, J = 7,0 Hz); 1,66 (4H, m); 2,40 (2H, m); 2,57 (2H, m), 4,50 (2H, q, J = 7,0 Hz); 7,15 (2H, m); 7,20 (1H, m); 7,35 (2H, m); 13,75 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) : δ 14,1 (q); 21,8 (t); 22,7 (t); 25,1 (t); 29,3 (t); 64,4 (t); 106,7 (s); 125,8 (d); 126,1 (d); 128,9 (d); 138,4 (s); 161,2 (s); 200,8 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 2 980; 2 940; 2 860; 1 590; 1 565; 1 490; 1 440; 1 180; 1 100; 1 075; 1 030.

SM m/z (%) : 261 (M<sup>+</sup>, 28); 232 (50); 198 (80); 77 (100).

Anal calc pour C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NSO : C 66,93; H 7,33; N 5,36; S 12,27. Tr : C 66,99; H 7,60; N 5,66; S 12,65.

• 3-(Phénylamino)-4-méthylpent-2-énethioate de O-éthyle **18**

Eluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 2/98; Rdt = 38%; F° = 53°C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) : δ 1,15 (6H, d, J = 7,0 Hz); 1,40 (3H, t, J = 7,0 Hz); 2,90 (1H, sept, J = 7,0 Hz); 4,50 (2H, q, J = 7,0 Hz); 5,70 (1H, s); 7,15 (1H, m); 7,30 (1H, m); 7,40 (2H, m); 13,00 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) : δ 14,2 (q); 21,8 (q); 29,2 (d); 63,8 (t); 96,3 (d); 126,1 (d); 126,4 (d); 129,2 (d); 137,9 (s); 171,8 (s); 203,0 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 2 968; 1 606; 1 579; 1 493; 1 410; 1 284; 1 240; 1 150; 1 028.

SM m/z (%) : 249 (M<sup>+</sup>, 40); 204 (25); 188 (100); 160 (70); 93 (21); 77 (81).

Anal calc pour C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NSO : C 67,43; H 7,68; N 5,62; S 12,86. Tr : C 67,17; H 7,81; N 5,78; S 13,02.

• 3-(Phénylamino)pent-2-énethioate de O-éthyle **19**

Eluant : éther/éther de pétrole 10/90; Rdt = 61%.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) : δ 1,05 (3H, t, J = 7,0 Hz); 1,35 (3H, t, J = 7,0 Hz); 2,35 (2H, q, J = 7,0 Hz); 4,45 (2H, q, J = 7,0 Hz); 5,60 (1H, s); 7,15 (2H, m); 7,25 (1H, m); 7,40 (2H, m); 13,00 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) : δ 12,6 (q); 14,1 (q); 26,5 (t); 63,8 (t); 99,1 (d); 125,6 (d); 126,2 (d); 129,1 (d); 138,0 (s); 166,6 (s); 202,9 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 2 980; 1 580; 1 490; 1 450; 1 405; 1 290; 1 240; 1 160; 1 080; 1 035; 935.

SM m/z (%) : 235 (M<sup>+</sup>, 93); 190 (61); 188 (61); 174 (100); 146 (28); 93 (33); 77 (48).

Anal calc pour C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NSO : C 66,35; H 7,28; N 5,95; S 13,62. Tr : C 66,17; H 7,17; N 5,71; S 13,51.

• 3-(Phénylamino)-2-méthylbut-2-énethioate de O-éthyle **20**

Eluant : éther/éther de pétrole 10/90; Rdt = 60%; F° = 58°C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) : δ 1,40 (3H, t, J = 7,0 Hz); 2,00 (3H, s); 2,12 (3H, s); 4,47 (2H, q, J = 7,0 Hz); 7,10 (2H, m); 7,22 (1H, m); 7,35 (2H, m); 14,00 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 62,7 MHz) : δ 14,1 (q); 14,3 (q); 18,7 (q); 64,3 (t); 105,3 (s); 125,5 (d); 125,7 (d); 129,0 (d); 138,7 (s); 160,4 (s); 199,9 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 2 980; 1 590; 1 570; 1 495; 1 470; 1 420; 1 240; 1 180; 1 105; 1 050; 1 030; 1 000; 920.

SM m/z (%) : 235 (M<sup>+</sup>, 20); 189 (44); 156 (18); 118 (100); 77 (34).

Anal calc pour C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NSO : C 66,35; H 7,28; N 5,95; S 13,62. Tr : C 66,50; H 7,13; N 5,64; S 13,99.

*Thermolyse des N-phénylénaminothioesters 11-20*

Les thermolyses sont effectuées en four thermostaté. Les solutions à une concentration d'environ 0,084 mol L<sup>-1</sup> dans le toluène s'écoulent dans un tube de pyrex vertical (longueur : 60 cm, diamètre : 2 cm) rempli de billes de pyrex et maintenu sous vide partiel (0,1 Torr). Les produits sont recueillis à la sortie du four dans un piège refroidi par l'azote liquide [46]. Les produits de thermolyse cristallisent à la sortie du four et sont purifiés par cristallisation. Ils se décomposent sans fondre à une température supérieure à 200°C.

• 2-Méthylquinoléine-4(1H)-thione **21**

Produit purifié par cristallisation dans le méthanol.

Rdt = 95%; Température de thermolyse : 460°C pour 11 et 410°C pour **16**; Taux de conversion = 100%.

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 250 MHz) : δ (ppm) : 2,40 (3H, s); 7,25 (1H, s); 7,44 (1H, m); 7,65 (1H, m); 7,70 (1H, m); 8,65 (1H, m); 12,70 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 62,7 MHz) : δ 18,7 (q); 118,7 (d); 124,4 (d); 124,7 (d); 128,7 (d); 130,7 (s); 131,8 (d); 135,9 (s); 144,4 (s); 191,3 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 3 400; 3 020; 2 960; 1 620; 1 585; 1 420; 1 290; 1 200; 950.

SM m/z (%) : 175 (M<sup>+</sup>, 100); 174 (12); 142 (10); 118 (20); 89 (18).

Anal calc pour C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NS : C 68,54; H 5,18; N 7,99; S 18,29. Tr : C 68,59; H 5,02; N 7,84; S 18,00.

• *2-Ethyl-3-méthylquinoléine-4(1H)-thione 22*

Produit purifié par cristallisation dans l'éthanol.

Rdt = 83%; Température de thermolyse : 460°C; Taux de conversion : 96%.

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 250 MHz) : δ 1,25 (3H, t, J = 7,6 Hz); 2,55 (3H, s); 2,85 (2H, q, J = 7,6 Hz); 7,35 (1H, m); 7,55 (1H, m); 7,65 (1H, m); 9,00 (1H, m); 12,20 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 62,7 MHz) : δ 12,7 (q); 17,0 (q); 26,2 (t); 119,1 (d); 124,6 (d); 128,6 (s); 129,3 (d); 130,4 (d); 131,0 (s); 134,3 (s); 147,6 (s); 189,6 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 3 400; 3 010; 2 960; 1 620; 1 570; 1 510; 1 265; 1 200; 1 020.

SM m/z (%) : 203 (M<sup>+</sup>, 91); 202 (100); 174 (20); 126 (25); 115 (17); 77 (18).

Anal calc pour C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS : C 70,90; H 6,48; N 6,89; S 15,77. Tr : C 71,17; H 6,48; N 7,53; S 15,59.

• *1,2,3,4-Tetrahydro-9H-cyclopenta[b]quinoléine-9-thione 23*

Produit purifié par cristallisation dans l'éthanol.

Rdt = 88%; Température de thermolyse : 470°C; Taux de conversion : 88%.

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 250 MHz) : δ 2,05 (2H, qui, J = 7,8 Hz); 2,85 (2H, t, J = 7,8 Hz); 3,05 (2H, t, J = 7,8 Hz); 7,40 (1H, m); 7,65 (2H, m); 8,65 (1H, m); 12,80 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 62,7 MHz) : δ 20,7 (t); 32,0 (t); 32,2 (t); 118,9 (d); 124,3 (d); 127,9 (d); 130,0 (d); 131,2 (s); 135,6 (s); 135,7 (s); 146,2 (s); 186,3 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 3 400; 3 000; 2 950; 1 595; 1 570; 1 520; 1 200.

SM m/z (%) : 202 (95); 201 (M<sup>+</sup>, 30); 169 (100); 168 (70); 140 (15); 84 (20).

Anal calc pour C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NS : C 71,61; H 5,51; N 6,96; S 15,93. Tr : C 71,32; H 5,84; N 6,99; S 16,06.

• *1,2,3,4-Tetrahydroacridine-9(10H)-thione 24*

Produit purifié par cristallisation dans un mélange éthanol-éther de pétrole (1/1).

Rdt = 94% pour **14** et 91% pour **17**; Température de thermolyse : 460°C pour **14** et 410°C pour **17**; Taux de conversion : 100%.

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 250 MHz) : δ (ppm) : 1,75 (4H, m); 2,75 (2H, m); 2,85 (2H, m); 7,35 (1H, m); 7,65 (2H, m); 8,75 (1H, m); 12,50 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 62,7 MHz) : δ 21,0 (t); 22,3 (t); 27,7 (t); 28,4 (t); 118,4 (d); 124,2 (d); 128,6 (d); 129,4 (s); 130,8 (s); 130,9 (d); 134,5 (s); 144,0 (s); 190,2 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 3 400; 3 010; 2 950; 1 620; 1 600; 1 575; 1 510; 1 270; 1 200; 1 170; 920.

SM m/z (%) : 215 (M<sup>+</sup>, 100); 214 (40); 200 (15); 182 (60); 180 (35); 167 (20).

Anal calc pour C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NS : C 72,52; H 6,06; N 6,51; S 14,89. Tr : C 72,80; H 6,07; N 6,51; S 14,89.

• *5,6,7,8,9,10-Hexahydro-11H-cyclohepta[b]quinoléine-11-thione 25*

Produit purifié par cristallisation dans l'éthanol.

Rdt = 90%; Température de thermolyse : 470°C; Taux de conversion : 100%.

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 250 MHz) : δ 1,50 (2H, m); 1,70 (2H, m); 1,80 (2H, m); 3,00 (2H, m); 3,50 (2H, m); 7,40 (1H, m); 7,70 (2H, m); 8,85 (1H, m); 12,50 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 62,7 MHz) : δ 25,6 (t); 26,2 (t); 29,6 (t); 31,4 (t); 33,5 (t); 118,8 (d); 124,8 (d); 130,2 (d);

130,7 (d); 131,0 (s); 134,2 (s); 135,0 (s); 149,5 (s); 188,1 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 3 400; 3 010; 2 920; 1 620; 1 590; 1 565; 1 200. SM m/z (%) : 229 (M<sup>+</sup>, 100); 228 (50); 214 (36); 200 (32); 196 (30); 167 (22).

Anal calc pour C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NS : C 73,32; H 6,59; N 6,11; S 13,98. Tr : C 73,43; H 6,58; N 6,10; S 13,73.

• *2-Isopropylquinoléine-4(1H)-thione 26*

Produit purifié par cristallisation dans l'éthanol.

Rdt = 83%; Température de thermolyse : 410°C; Taux de conversion = 92%.

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 250 MHz) : δ 1,25 (6H, d, J = 6,3 Hz); 3,00 (1H, sept, J = 6,3 Hz); 7,35 (1H, m); 7,40 (1H, s); 7,65 (2H, m); 8,80 (1H, m); 12,20 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 62,7 MHz) : δ 20,8 (q); 31,6 (d); 118,1 (d); 122,1 (d); 124,1 (d); 128,2 (d); 131,0 (d); 135,4 (s); 152,2 (s); 191,5 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 3 401; 3 047; 2 972; 1 579; 1 504; 1 215; 1 180. SM m/z (%) : 203 (M<sup>+</sup>, 90); 202 (80); 188 (100); 175 (70); 161 (35); 128 (30); 116 (25); 89 (30); 69 (27).

Anal calc pour C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS : C 70,90; H 6,45; N 6,89; S 15,77. Tr : C 71,11; H 6,54; N 6,71; S 15,51.

• *2-Ethylquinoléine-4(1H)-thione 27*

Produit purifié par cristallisation dans un mélange éthanol-éther (1/1)

Rdt = 90%; Température de thermolyse : 410°C; Taux de conversion = 92%.

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 250 MHz) : δ 1,35 (3H, t, J = 7,6 Hz); 2,70 (2H, q, J = 7,6 Hz); 7,35 (1H, s); 7,40 (1H, m); 7,60 (2H, m); 8,80 (1H, m), 12,40 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 62,7 MHz) : δ 11,6 (q); 25,0 (t); 117,5 (d); 122,1 (d); 123,4 (d); 127,4 (d); 129,9 (s); 130,4 (d); 134,8 (s); 147,7 (s); 190,6 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 3 400; 3 020; 2 980; 1 620; 1 500; 1 405; 1 280; 1 200; 1 170; 1 150; 910.

SM m/z (%) : 189 (M<sup>+</sup>, 91); 188 (100); 161 (20); 92 (32); 91 (50); 57 (20).

Anal calc pour C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS : C 69,80; H 5,86; N 7,40; S 16,94. Tr : C 69,52; H 5,88; N 7,34; S 16,95.

• *2,3-Diméthylquinoléine-4(1H)-thione 28*

Produit purifié par cristallisation dans l'éthanol.

Rdt = 81%; Température de thermolyse : 410°C; Taux de conversion = 90%.

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 250 MHz) : δ 2,46 (3H, s); 2,50 (3H, s); 7,35 (1H, m); 7,55 (2H, m); 8,95 (1H, m); 12,35 (1H, sl).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 62,7 MHz) : δ 16,9 (q); 18,7 (q); 117,7 (d); 124,0 (d); 128,8 (s); 129,0 (d); 129,8 (d); 130,6 (s); 133,8 (s); 142,1 (s); 188,7 (s).

IR ν (cm<sup>-1</sup>) : 3 400; 3 010; 2 960; 1 600; 1 570; 1 420; 1 200.

SM m/z (%) : 189 (M<sup>+</sup>, 90); 188 (27); 165 (38); 113 (82); 83 (26); 55 (100); 53 (39).

Anal calc pour C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS : C 69,80; H 5,86; N 7,40; S 16,94. Tr : C 69,66; H 5,70; N 7,53; S 16,57.

## Références

- Patnail M, Vohra MM, Bindra JS, Gary CP, Anand N, *J Med Chem* (1966) 9, 483
- Kholodov LE, Merzlyakova NM, Rudzit EA, Kulikova DA, *Khim Farm Zh* (1975) 9, 19
- Smolders RR, Hanuise J, Coomans R, Proietto V, Voglet N, Waefelaer A, *Synthesis* (1982) 493

- 4 Lee CM, *J Med Chem* (1986) 11, 388  
 5 Giovannangeli G, Soyfer JC, Galy JP, Barbe J, *J Chem Eng Data* (1986) 31, 127  
 6 Makisumi Y, Murabayashi A, *Tetrahedron Lett* (1969) 1971  
 7 Makisumi Y, Sasatani T, *Tetrahedron Lett* (1969) 1975  
 8 Conrad M, Limpach L, *Ber* (1887) 20, 944  
 9 Conrad M, Limpach L, *Ber* (1888) 21, 523  
 10 Lappin GR, *J Am Chem Soc* (1948) 70, 3348  
 11 Harper JF, Wibberley DG, *J Chem Soc (C)* (1971) 2985  
 12 Harper JF, Wibberley DG, *J Chem Soc (C)* (1971) 2991  
 13 Werner W, *Tetrahedron* (1969) 25, 255  
 14 Jones G, Gichrisc TL, Harris CJ, Rees CW, *J Chem Soc Chem Commun* (1974) 487  
 15 Grosdemange-Pale C, Chuche J, *Bull Soc Chim Fr* (1989) 644  
 16 Blätter HM, Lukaszewski H, *Tetrahedron Lett* (1964) 855  
 17 Arya F, Bouquant J, Chuche J, *Tetrahedron Lett* (1986) 1913  
 18 Dieter RK, *J Org Chem* (1981) 46, 5031  
 19 Thuillier A, Vialle J, *Bull Soc Chim Fr* (1962) 2182  
 20 Thuillier A, Vialle J, *Bull Soc Chim Fr* (1962) 2187  
 21 Yokoyama M, Imamoto T, *Synthesis* (1984) 797  
 22 Gompper R, Schaefer H, *Chem Ber* (1967) 100, 591  
 23 Ramadas SR, Srinivasan PS, Ramachandran J, Sastry WSK, *Synthesis* (1983) 605  
 24 Dieter RK, *Tetrahedron* (1986) 42, 3029  
 25 Larsson FCV, Lawesson S-O, *Tetrahedron* (1972) 28, 5341  
 26 Beslin P, Houtteville MC, *Bull Soc Chim Fr* (1989) 413  
 27 Singh G, Bhattacharjee SS, Ila H, Junjappa H, *Synthesis* (1982) 693  
 28 El Attari H, *Thèse de Doctorat de 3ème Cycle*, Université de Caen (1986)  
 29 Saquet M, Thuillier A, *Bull Soc Chim Fr* (1967) 2841  
 30 Scheitauer S, Pech H, *German Patent* (1972) 94, 361, *Chem Abstr* (1973) 79, 5176  
 31 Yokoyama M, Hayashi M, Imamoto T, *Chem Lett* (1982) 953  
 32 Barnikov G, Strikmann G, *Chem Ber* (1967) 100, 1428  
 33 Bridges A J, Whitham H, *J Chem Soc Perkin Trans I* (1975) 1603  
 34 Palominos MA, Rodriguez R, Vega JC, *Chem Lett* (1986) 1251  
 35 Einhorn C, Einhorn J, Luche JL, *Synthesis* (1989) 795  
 36 Paulmier C, Mollier Y, Lozac'h N, *Bull Soc Chim Fr* (1965) 2463  
 37 Moussounga J, Bouquant J, Chuche J, *Synthesis* (1994) 483  
 38 Schaumann E, Wriede U, Ehlers J, *Synthesis* (1980) 907  
 39 Palominos MA, Santos JG, Valderrama JA, Vega JC, *J Chem Soc Perkin Trans I* (1983) 2641  
 40 Palominos MA, Santos JG, Vega JC, Martínez MA, *Phosphorus and Sulfur* (1985) 25, 91  
 41 Briehl H, Lukosch A, Wentrup C, *J Org Chem* (1984) 49, 2772  
 42 Freiermuth B, Wentrup C, *J Org Chem* (1991) 56, 2286  
 43 Marcy G, *Thèse 3ème Cycle*, Reims (1984)  
 44 a) Couturier R, *Thèse Docteur Ingénieur*, Caen (1970)  
     b) Martínez MA, Vega JC, *Synthesis* (1986) 760  
 45 Wertheim E, *J Am Chem Soc* (1926) 48, 828  
 46 Brown RFC In : *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, Academic, New York, 1980, p 23