

α -Thioxothioamides. Réactions de cycloaddition [4+2] et [2+2] avec les isothiocyanates d'aryle et isocyanate de phényle

Évelyne Marchand, Georges Morel*

Laboratoire de synthèse et électrosynthèse organiques, UMR 6510,
 Université de Rennes-I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France

(Reçu le 11 avril 1997; accepté le 23 mai 1997)

Summary — α -Thioxothioamides: [4+2] and [2+2] cycloaddition reactions with aryl isothiocyanates and phenyl isocyanate. Aryl and methyl isothiocyanates react with 1,2-dithiocarbonyl compounds **2** to give a mixture of 2,3-dihydro-2-thioxothiazole **3** and 2-iminothiazole **5**. The product ratios depend mainly on the nature of the starting R^1NCS . We show that α -iminothioamides **4** are intermediates in the formation of cycloadducts **5**. The results are explained by [4+2] and [2+2] additions to the C=N bond of the heterocumulene followed by ring contraction of the 2,3-dihydro-1,4,2-dithiazine **6** (sulfur extrusion) or cycloreversion of the 2-thioxothiazetidine **7** (CS_2 elimination). The [4+2] addition of **4** occurs exclusively on the carbon-sulfur bond of isothiocyanates. Some differences are observed for additions of phenyl isocyanate to heterodienes **2** and **4**. The regiochemical preferences in all cycloaddition and ring contraction reactions have been demonstrated.

1,4-dithiabutadiène / 4-aza-1-thiabutadiène / isothiocyanate / ring contraction by sulfur extrusion / 2-thioxothiazole / 2-iminothiazole

Résumé — Les isothiocyanates d'aryle et de méthyle réagissent avec les composés 1,2-dithiocarbonylés **2** pour donner un mélange de 2,3-dihydro-2-thioxothiazole **3** et 2-iminothiazole **5**. Les proportions relatives de ces produits dépendent principalement de la nature de l'isothiocyanate. Il est montré que les α -iminothioamides **4** sont des intermédiaires dans la formation des cycloadduits **5**. Les résultats sont expliqués par une addition [4+2] ou [2+2] sur la liaison C=N de l'hétérocumulène suivie d'une régression du cycle 2,3-dihydro-1,4,2-dithiazine **6** (perte de soufre) ou d'une décomposition de la 2-thioxothiazétidine **7** (élimination de CS_2). La cycloaddition de **4** s'effectue exclusivement selon un processus [4+2] sur la liaison carbone-soufre des isothiocyanates. Les hétérodiènes **2** et **4** se comportent différemment avec l'isocyanate de phényle. Les régiosélectivités de toutes les réactions de cycloaddition et de régression de cycle ont été démontrées.

1,4-dithiabutadiène / 4-aza-1-thiabutadiène / isothiocyanate / régression de cycle par expulsion de soufre / 2-thioxothiazole / 2-iminothiazole

Introduction

Dans un article récent, nous avons décrit la préparation des α -oxo et α -thioxothioamides **1** et **2** (schéma 1) et nous avons étudié le comportement des composés **2** en présence des diénophiles acétyléniques pauvres en électrons [1]. Une cycloaddition [4+2] sur l'enchaînement dithiabutadiène des dérivés **2a-e** a été mise en évidence. Elle conduit à des 1,4-dithiines instables qui se décomposent en thiophènes avec élimination de soufre. Le thioamide **2f** réagit d'une façon différente : cycloaddition sur le motif thiabutadiène de la thiénylthiocétone et formation de thiéno[2,3-*c*]thiopyranes après aromatisation par prototropie-1,3. Les régiosélectivités de tous ces processus d'addition (hétéro Diels-Alder) et de régression de cycle ont été déterminées.

Il nous a paru intéressant de poursuivre l'examen des composés 1,2-dithiocarbonylés **2** en leur opposant des isothiocyanates d'aryle ou d'alkyle. En effet,

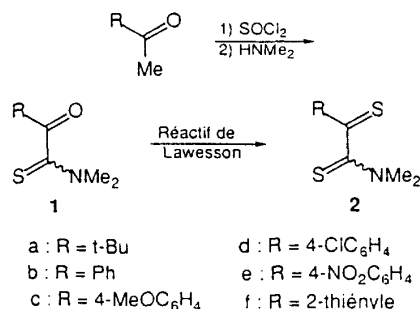


Schéma 1

dans l'hypothèse d'une cycloaddition du système dithiabutadiène sur la double liaison C=N de l'hétérocumulène, ces réactions sont susceptibles de fournir des 2,3-dihydro-2-thioxothiazoles ou 3-thioxoisothiazoles selon la régiosélectivité de l'étape de régression par

* Correspondance et tirés à part. E-mail : Georges.Morel@univ-rennes1.fr.

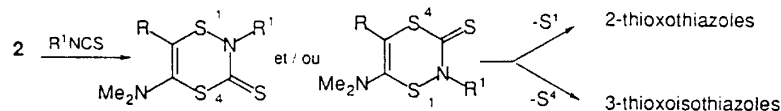


Schéma 2

perte de soufre (schéma 2). Les 2-thioxothiazoles ont été utilisés dans la littérature pour accéder à des 2-iminothiazazafulvènes [2] et à des dithiadiazafulvalènes [3, 4], précurseurs de matériaux organiques présentant des propriétés intéressantes dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique. Leurs principales méthodes d'obtention [5] sont l'alkylation des dithiocarbamates d'ammonium par les cétones α -halogénées [6], la condensation en milieu basique de certains xanthates avec les isothiocyanates de méthyle et de phényle [7] et les réactions de cycloaddition/élimination des esters α -acétyléniques avec les 2-imino-1,3-dithiolanes [4] ou 5-thioxo-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazoles [8]. Les réactions que nous nous proposons d'étudier permettraient de faire varier la nature des substituants du cycle thiazole et en particulier d'introduire un groupement dialkylamino en position 4 ou 5.

Il a été montré que les isocyanates et isothiocyanates d'aryle [9] peuvent être engagés dans des réactions de cycloaddition [4+2] avec des systèmes conjugués, notamment des aza et diazabutadiènes [10, 11] et oxabutadiènes [12]. Les réactions sont régiosélectives et s'effectuent le plus souvent sur l'insaturation C=N du diénophile. Certains 1-thia et 1-azabutadiènes s'additionnent sur le site C=S des isothiocyanates pour donner des 2-imino-1,3-dithiines [13] ou 1,3-thiazines [14] mais cette orientation reste exceptionnelle.

On sait que la thermolyse des 1,4,2-dithiazines entraîne la formation d'isothiazoles par la perte du soufre S-4 non directement lié à l'atome d'azote [15]. À notre connaissance, la régression des 2,3-dihydro-1,4,2-dithiazines analogues aux composés représentés sur le schéma 2 n'a jamais été mentionnée dans la littérature [16].

Les motivations de ce travail ont donc été de plusieurs types : étude des chimio- et régiosélectivités de l'addition des isothiocyanates de phényle et de méthyle sur les hétérodiènes 2 (nature et orientation du site réactif); synthèse de nouveaux thioxothiazoles ou isothiazoles.

Résultats et discussion

Réactions des α -thioxothioamides 2 avec les isothiocyanates d'aryle et de méthyle

Le thioamide 2a est totalement récupéré après plusieurs jours de reflux dans l'acétonitrile en présence d'un excès de PhNCS. Dans des conditions identiques, les hétérodiènes 2b-f réagissent lentement avec les isothiocyanates de phényle éventuellement substitués en *ortho* ou *para* par un groupement électrodonneur ou électroaccepteur (tableau I). L'addition de MeNCS s'est avérée particulièrement difficile (entrées 11, 14), en accord avec

la faible réactivité des isothiocyanates d'alkyle par rapport à leurs analogues aromatiques [10].

Nous avons constaté la formation de deux ou trois composés qui ont été séparés par chromatographie sur colonne de silice. Dans la plupart des cas, le produit prépondérant est le 5-(diméthylamino)-2-thioxothiazole 3 résultant de la cycloaddition attendue sur le système dithiabutadiène (schéma 3). Les autres constituants du mélange sont l' α -iminothioamide 4 et le 2,3-dihydro-2-iminothiazole 5.

Les structures 3-5 sont attribuées selon les techniques spectroscopiques habituelles. En RMN ^{13}C , le carbone de la fonction thioxo des adduits 3 ($\delta \sim 184$ ppm) est légèrement plus blindé que celui des 3-thioxoisothiazoles ($\delta \sim 187$ ppm) [17]. Le 3-méthyl-2-thioxothiazole 3k (tableau I, entrée 11) est formellement identifié par la multiplicité du carbone C-4 porteur du substituant aryle ($\delta = 129,8$ ppm). Ce signal apparaît sous la forme d'un multiplet par suite de deux couplages à longue distance et se simplifie en un triplet ($^3J_{\text{CCH}} = 3,8$ Hz) après une irradiation sélective à la fréquence de résonance des protons du *N*-méthyle ($\delta = 3,52$ ppm). La plupart des hétérocycles 3 ne présentent aucun proton sur le carbone lié à l'azote et doivent être caractérisés par d'autres méthodes. À titre d'exemple, la structure de l'adduit 3d (entrée 4) est confirmée par la mise en évidence dans son spectre de masse de deux fragmentations significatives, $(\text{M}-\text{CS}_2)^+$ et $(\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{R}^1)^+$, vérifiées selon la technique de filiation des ions (spectrométrie MIKE). Un effet Overhauser a également été observé dans le spectre de RMN ^1H du thiazole 3j en solution dans l'acétone deutérié (schéma 4). L'irradiation à la fréquence de résonance du méthyle en position 2 dans le substituant R^1 (δ 2,16 ppm) augmente l'intensité du doublet attribué aux protons *ortho* du 4-nitrophényle (δ 7,58 ppm). Une irradiation sélective à 2,63 ppm (NMe_2) se traduit par un effet similaire et n'entraîne aucune modification de l'intensité des signaux attribués au groupe R^1 (multiplet à 7,21 ppm pour les protons aromatiques).

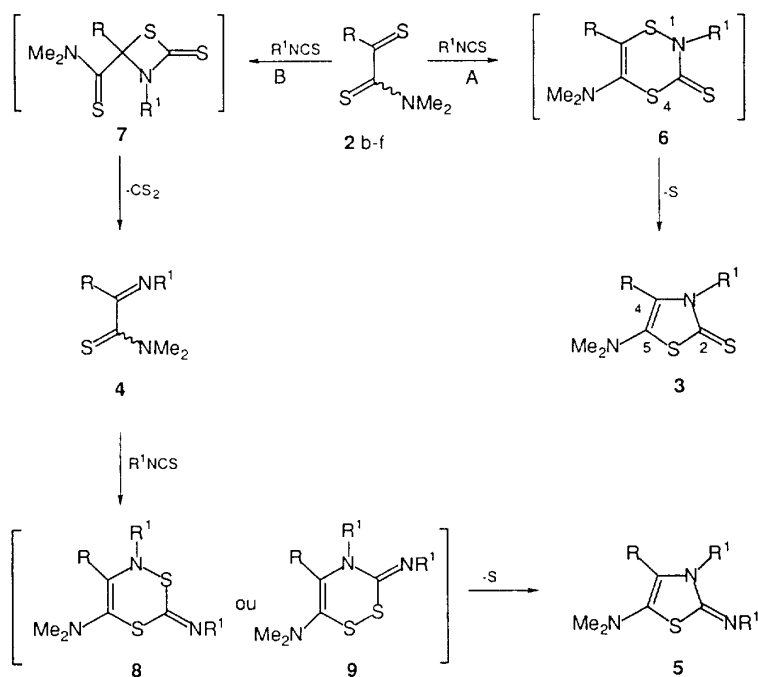
Ces diverses considérations prouvent la position 4 du groupement R, en α de l'atome d'azote endocyclique, ne laissant qu'une seule possibilité pour les processus d'addition et de régression représentés sur le schéma 2. D'une façon analogue, les 5-(diméthylamino)-2-iminothiazoles 5 sont identifiés sur la base de leurs spectres de RMN et de masse, décrits dans la partie expérimentale. Les composés 4 et 5 ont également été préparés selon une voie indépendante qui sera décrite ultérieurement (schéma 5).

L'obtention des composés 3-5 peut s'expliquer par deux processus A et B en compétition, respectivement une cycloaddition [4+2] sur le système dithiabutadiène et une cycloaddition [2+2] sur un des sites thioxo du produit de départ (schéma 3). Ces addi-

Tableau I. Réactions des α -thioxothioamides **2** avec les isothiocyanates R^1NCS^a .

| Entrée | Composés de départ | | | Durée ^b | Produits formés ^c | | | Produits isolés Rdt (%) ^d |
|--------|--------------------|---|---|--------------------|------------------------------|----------|----------|--|
| | 2 | R | R ¹ | | 3 | 4 | 5 | |
| 1 | 2b | Ph | Ph | 45 h | 72 | 13 | 15 | 3a (58) |
| 2 | 2b | Ph | 4-MeOC ₆ H ₄ | 4 j | 63 | 8 | 29 | 3b (45); 5b (21) |
| 3 | 2b | Ph | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | 36 h | 23 | 50 | 27 | 3c (15); 4c (38); 5c (15) |
| 4 | 2c | 4-MeOC ₆ H ₄ | Ph | 46 h | 76 | 10 | 14 | 3d (53); 5d (9) |
| 5 | 2c | 4-MeOC ₆ H ₄ | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | 54 h | 5 | 70 | 25 | 4e (59); 5e (20) |
| 6 | 2d | 4-ClC ₆ H ₄ | Ph | 40 h | 76 | 15 | 9 | 3f (55); 4f (7); 5f (5) |
| 7 | 2d | 4-ClC ₆ H ₄ | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | 30 h | 28 | 53 | 19 | 3g (19); 4g (40); 5g (13) |
| 8 | 2e | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | Ph | 90 h | 69 | 25 | 6 | 3h (55); 4h (12) |
| 9 | 2e | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | 4-MeOC ₆ H ₄ | 68 h | 60 | 25 | 15 | 3i (48); 5i (6) |
| 10 | 2e | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | 2-MeC ₆ H ₄ | 10 j | 55 | 45 | — | 3j (33); 4j (20) |
| 11 | 2e | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | Me | 7 j | 95 | — | 5 | 3k (55) |
| 12 | 2f | 2-thiényle | Ph | 4 j | — | 5 | 95 | 5l (73) |
| 13 | 2f | 2-thiényle | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | 5 j | — | 28 | 72 | 4m (22); 5m (67) |
| 14 | 2f | 2-thiényle | Me | 28 j | 25 | — | 75 | 3n (15); 5n (41) |

^a Les réactions sont effectuées dans MeCN à reflux (0,5 M) en présence d'un excès d'isothiocyanate (deux fois la quantité stœchiométrique; trois fois pour les entrées 12–14); ^b durée nécessaire pour entraîner la consommation totale de **2**; ^c distributions calculées par intégration des signaux dans le spectre de RMN ¹H du produit réactionnel brut; ^d rendements après purification par cristallisation ou chromatographie sur silice. Les produits **4a**, **b**, **i**, **l** et **5a**, **h** identifiés dans le mélange réactionnel mais non purifiés seront isolés à partir des α -oxothioamides **1** (schéma 5).

**Schéma 3**

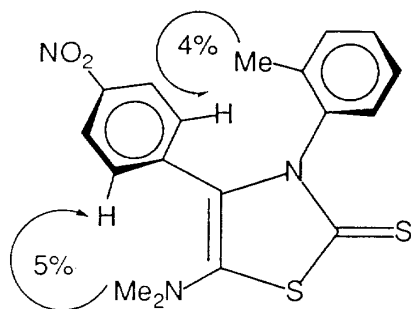


Schéma 4. 2-Thioxothiazole **3j** : augmentation de l'intensité des signaux par irradiation sélective en RMN ^1H (NOE-DIFF).

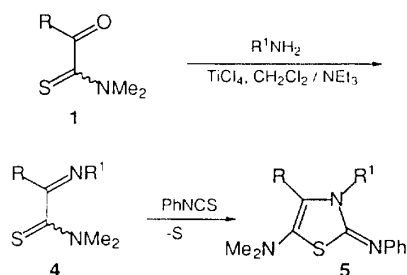


Schéma 5

tions sont régiosélectives et s'effectuent uniquement sur la fonction imino de l'hétérocumulène. Les 2,3-dihydro-3-thioxo-1,4,2-dithiazines **6** formées selon **A** se décomposent immédiatement par la perte du soufre S-1 directement lié à l'atome d'azote. De même, les 2-thioxothiazétidines **7** formées selon **B** subissent l'élimination de CS₂ dans les conditions de la réaction. Elles donnent les 4-aza-1-thiabutadiènes **4** qui réagissent in situ avec l'isothiocyanate en excès : cycloaddition [4+2] sur la double liaison C=S du diénophile et régression du cycle iminodithiazine **8** ou **9** (intermédiaire instable non isolé). Un mécanisme [2+2] analogue à **B**, faisant intervenir les doubles liaisons C=N d'un isocyanate d'acyle et C=O d'une cétone ou d'un aldéhyde a déjà été mentionné dans la littérature. Il conduit à des oxazétidinones qui se décomposent spontanément par perte de CO₂ [18]. Nous avons vérifié que les hétérocycles **5** ne résultent pas de l'addition de R¹NCS sur les 2-thioxothiazoles **3**, avec perte de CS₂.

Comme nous l'avons déjà signalé [1], le 2-thiényle-2-thioxoéthanethioamide **2f** ne réagit pas (ou très peu) selon la voie **A**. Ce cas particulier pourrait s'expliquer par une conformation privilégiée *s-trans* du système conjugué dithiabutadiène. La réaction **A** est seulement observée avec l'isothiocyanate de méthyle (tableau I, entrée 14) dont l'utilisation favorise également le processus **A** dans le cas de l'entrée 11. Nous avons constaté au contraire que la présence d'un groupement électroattracteur sur l'hétérocumulène (R¹ = 4-NO₂C₆H₄) accélère la formation des composés **4** et **5** au détriment

du 2-thioxothiazole **3** (comparer les entrées 1 et 3, 4 et 5, 6 et 7).

Synthèse des α -iminothioamides **4**. Réaction avec l'isothiocyanate de phényle

Afin de vérifier l'intervention des hétérodiènes **4** dans le processus de formation des iminothiazoles **5**, nous avons recherché une autre voie d'accès aux composés **4** et nous les avons opposé à PhNCS. Les 4-aza-1-thiabutadiènes et leurs réactions de cycloaddition [4+2] ont été peu étudiés dans la littérature. Signalons les 5-imino-4-thioxoimidazolidinones [19, 20] et leurs additions sur l'acétylènedicarboxylate de diméthyle [21]. Nous connaissons également les α -thioxohydrazones [22, 23] et leurs réactions avec divers diénophiles électrophiles [24].

La condensation des α -oxothioamides **1** avec les amines primaires aromatiques ou aliphatiques constitue une méthode de préparation simple et efficace des produits **4** (schéma 5). Les réactions sont réalisées dans le dichlorométhane en présence de TiCl₄ [25, 26]. Les α -iminothioamides **4** sont isolés avec de bons rendements (tableau II) et aisément caractérisés par les déplacements chimiques des carbones imino ($\delta \sim 161$ ppm) et thioxo ($\delta \sim 193$ ppm), en accord avec les valeurs trouvées pour certains 2-hydrazone-2-phénylthioacétamides [23].

Tableau II. Réactions des α -oxothioamides **1** avec les amines R¹NH₂^a.

| Composés de départ | | | Conditions ^b | Produits isolés |
|--------------------|---|---|-------------------------|---------------------|
| 1 | R | R ¹ | | Rdt(%) ^c |
| 1b | Ph | Ph | 48h, 20 °C | 4a (69) |
| 1b | Ph | 4-MeOC ₆ H ₄ | 23h, 20 °C | 4b (79) |
| 1c | 4-MeOC ₆ H ₄ | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | 45 h, reflux | 4e (81) |
| 1e | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | Ph | 40 h, 20 °C | 4h (77) |
| 1e | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | 4-MeOC ₆ H ₄ | 20 h, 20 °C | 4i (70) |
| 1e | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | Et | 22 h, 20 °C | 4p (69) |
| 1f | 2-thiényle | Ph | 46 h, 20 °C | 4l (74) |

^a À une solution de **1** dans CH₂Cl₂, on ajoute les réactifs ou catalyseurs suivants : R¹NH₂ (1,5 équiv); TiCl₄ (1 équiv); NEt₃ (2,5 équiv); ^b conditions nécessaires pour entraîner la consommation totale de **1**; ^c rendements après purification des α -iminothioamides par chromatographie éclair sur colonne de silice. Les composés **4 e, h** ont déjà été isolés à partir des α -thioxothioamides **2** (tableau I).

Nous avons contrôlé la réactivité de PhNCS vis-à-vis des hétérodiènes **4a, h**. Les additions sont lentes dans l'acétonitrile à reflux et conduisent avec des rendements voisins de 80 % aux cycloadduits **5a, h** déjà mentionnés (tableau I, entrées 1 et 8). Un autre iminothiazole **5p** (schéma 5, R = 4-NO₂C₆H₄, R¹ = Et) a également été préparé à partir de l'hétérodiène correspondant **4p** (Rdt 92 %). La structure **5p** est facilement confirmée par RMN ¹³C, en particulier par la multiplicité du carbone imino C-2 (δ 161.6 ppm; triplet, ³J_{CNCH} = 5,1 Hz).

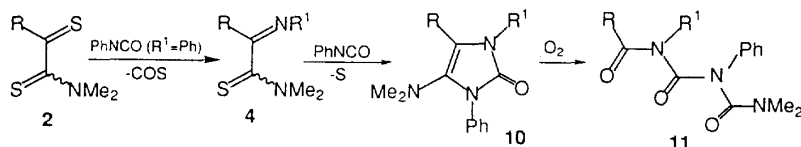


Schéma 6

Réactions des α -thioxothioamides **2** avec l'isocyanate de phényle

Nous avons complété ce travail par l'étude de la réactivité des composés α -dithiocarbonylés **2** en présence d'un excès de PhNCO. Les résultats sont donnés dans le tableau III et peuvent être rationalisés par une suite de plusieurs réactions (schéma 6) : formation de α -iminothioamides **4** selon un mécanisme analogue à la voie **B** du schéma 3 (perte de COS); cycloaddition [4+2] des hétérodiènes **4** sur la double liaison C=N de l'hétérocumulène et élimination du soufre; oxydation avec ouverture du cycle des 2-imidazolinones **10** sous l'action de l'oxygène atmosphérique.

Tableau III. Réactions des α -thioxo et α -iminothioamides **2** et **4** avec PhNCO^a.

| Entrée | Hétérodiène de départ | R | R ¹ | Durée ^b | Produits isolés Rdt (%) ^c |
|--------|-----------------------|---|----------------|--------------------|--------------------------------------|
| 1 | 2c | 4-MeOC ₆ H ₄ | Ph | 24 h | 11d (79) |
| 2 | 2d | 4-ClC ₆ H ₄ | Ph | 20 h | 11f (84) |
| 3 | 2e | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | Ph | 20 h | 10h (50); 11h (10) |
| 4 | 2f | 2-thiényle | Ph | 48 h | 11l (78) |
| 5 | 4h | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | Ph | 7 h | 10h (60); 11h (25) |
| 6 | 4p | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | Et | 20 h | 10p (14); 11p (71) |

^a Les réactions sont réalisées dans MeCN à reflux (1 M) en présence d'un excès d'isocyanate (trois fois la quantité stœchiométrique pour les entrées 1-4; deux fois pour les entrées 5, 6); ^b durée nécessaire pour entraîner la consommation totale de l'hétérodiène; ^c rendements après cristallisation.

Cette dernière réaction d'autoxydation s'effectue probablement par une addition de l'oxygène triplet sur la double liaison énamino riche en électrons [27, 28] et la formation d'un peroxyde cyclique. L'oxygénation photosensibilisée d'un imidazole a conduit à une réaction analogue, avec ouverture du cycle [29].

Notons la formation exclusive de **4** dans la première étape et la facilité du processus d'aza Diels-Alder sur le site imino du diénophile. Les cycloadduits **10h**, **p** (entrées 3, 5, 6) ont pu être isolés et identifiés par leurs analyses spectroscopique et centésimale. Les autres composés **10** sont uniquement détectés dans le mélange réactionnel brut par RMN ¹H. Le traitement de ce mélange conduit rapidement aux produits d'oxydation **11** dont les spectres ¹³C présentent deux signaux caractéristiques du carbonyle d'une urée ($\delta \sim 160$ ppm) et un signal caractéristique du carbonyle d'un amide ($\delta \sim 170$ ppm).

Conclusion

Nous avons montré que les α -thioxothioamides **2** se comportent comme des 1,4-dithiabutadiènes vis-à-vis des isothiocyanates d'aryle et de méthyle. Ces cycloadditions [4+2] sont chimio- et régiosélectives et constituent un accès simple et original aux 2,3-dihydro-2-thioxothiazoles (thiazole-2(3*H*)-thiones) **3**. Elles se trouvent très souvent en compétition avec une addition [2+2] faisant intervenir la fonction thiocétone du produit de départ **2**. Cette réactivité inattendue nous permet d'isoler les 2-iminothioamides **4** qui réagissent comme des 4-aza-1-thiabutadiènes avec les isothiocyanate et isocyanate de phényle. Nous pouvons également souligner l'originalité de la synthèse des 2-iminothiaazafulvènes **5**, par une réaction tandem cycloaddition/régression [30].

La perte du soufre dans les dihydrodithiazines apparaît comme un processus général lorsque ces composés sont substitués par un groupe amino. Nous pensons que les hétérodiènes conjugués **2** et **4** pourront être utilisés avec profit dans d'autres réactions de cycloaddition.

Partie expérimentale

Les spectres RMN ¹³C ont été enregistrés sur des appareils Bruker WP 200 (50,3 MHz) et AM 300 (75,5 MHz). Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés à 200 ou 300 MHz sur ces mêmes appareils. Le solvant est CDCl₃ (sauf indication contraire) et les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au TMS, utilisé comme référence interne. Lorsque cela s'est avéré nécessaire, les déplacements chimiques des carbones ont été attribués après des expériences de découplage par irradiation sélective des protons qui leur sont couplés. Les multiplicités sont indiquées par s : singulet, sl : singulet large, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet, dd : doublet de doublet, etc.

Les spectres infrarouge ont été obtenus avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1420. Les échantillons sont examinés en suspension dans le nujol et les fréquences de transmission sont données en cm⁻¹.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Varian MAT 311 au Centre régional de mesures physiques de l'ouest à Rennes. Le mode d'impact est un faisceau électronique d'énergie 70 eV. À l'exception des pics moléculaires, nous ne citons que les pics dont l'intensité relative par rapport au pic le plus intense est ≥ 15 %.

Les analyses élémentaires ont été réalisées au service central de microanalyse du CNRS de Lyon. Les chromatographies ont été effectuées sur des colonnes de gel de silice 60 Merck.

La synthèse des α -thioxothioamides **2** a été décrite dans le mémoire précédent [1]. Les isothiocyanates sont des produits commerciaux et proviennent de la firme Lancaster.

Réactions des α -thioxothioamides **2** avec
les isothiocyanates. Mode opératoire général

Un excès d'isothiocyanate est ajouté à une solution du composé **2** (10 mmol) dans MeCN sec (20 mL). Les conditions opératoires sont indiquées dans le tableau I. La solution est concentrée sous pression réduite. L'huile résiduelle est purifiée par une chromatographie éclair (éluant : CH₂Cl₂/CCl₄ : 2:1 pour éliminer le soufre, les produits de départ et récupérer l' α -iminothioamide **4**; éluant : éther pour entraîner les composés **3** et **5**). Les cycloadduits **3** et **5** sont séparés par une nouvelle chromatographie (éluant : éther/éther de pétrole : 1:1). Ils précipitent par addition d'éther.

• 5-(Diméthylamino)-3,4-diphényl-2-thioxo-
2,3-dihydrothiazole **3a**

Rdt = 58 %; F = 183 °C (CH₂Cl₂/éther de pétrole).

IR : 1 590, 1 574, 1 475, 1 275, 1 040.

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,56 (s, 6H); 7,05–7,31 (m, 10H).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 45,4 (qq, ¹J = 136 Hz); 128,1; 128,5; 128,6; 128,7; 128,9; 130,3 (6 C aromatiques non quaternaires); 130,1 (t, ³J = 7,9 Hz); 132 (masqué); 138,2 (m); 141,3 (m); 183,8 (s).

SM calc pour C₁₇H₁₆N₂S₂, m/z 312,0755 (M⁺), tr 312,0761; m/z (%) : 312 (100); 180 (27); 132 (24); 121 (27); 112 (40); 77 (50).

Anal calc pour C₁₇H₁₆N₂S₂ : C 65,38; H 5,12; N 8,96; S 20,51. Tr : C 65,35; H 5,13; N 9,34; S 20, 53.

• 5-(Diméthylamino)-3-(4-méthoxyphényl)-4-phényl-
2-thioxo-2,3-dihydrothiazole **3b**

Rdt = 45 %; F = 163 °C (MeOH).

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,55 (s, 6H); 3,69 (s, 3H); 6,77 (d, 2H, J = 9 Hz); 7,04 (d, 2H, J = 9 Hz); 7,1–7,2 (m, 5H).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 44,4 (qq, ¹J = 136 Hz); 54,3 (q, ¹J = 144 Hz); 113,1; 127,2; 127,5; 128,8; 129,4 (5 C aromatiques non quaternaires); 129,4 (masqué); 130 (tt, ³J = 9,6 Hz, ²J = 3 Hz); 131,3 (t, ³J = 3,5 Hz); 140,1 (m); 158,2 (m); 183 (s).

Anal calc pour C₁₈H₁₈N₂O₂S₂ : C 63,15; H 5,26; N 8,18; S 18,71. Tr : C 63,25; H 5,38; N 7,90; S 18,46.

• 5-(Diméthylamino)-3-(4-nitrophényl)-4-phényl-
2-thioxo-2,3-dihydrothiazole **3c**

Rdt = 15 %; F = 150 °C (CH₂Cl₂/éther de pétrole).

IR : 1 595, 1 575, 1 507, 1 270, 1 070.

RMN ¹H (200 MHz) : 2,59 (s, 6H); 7,21–7,25 (m, 5H); 7,35 (d, 2H, J = 9 Hz); 8,16 (d, 2H, J = 9 Hz).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 45,2 (qq, ¹J = 136 Hz); 124,3; 128,6; 129,1; 130,3 (5 C aromatiques non quaternaires); 129,7 (t, ³J = 8,4 Hz); 130,8 (masqué); 142 (m); 143,7 (tt, ³J = 9,78 Hz, ²J = 2,7 Hz); 147,2 (m); 184,2 (s).

Anal calc pour C₁₇H₁₅N₃O₂S₂ : C 57,14; H 4,20; N 11,76; S 17,92. Tr : C 57,46; H 4,22; N 11,75; S 17,88.

• 5-(Diméthylamino)-4-(4-méthoxyphényl)-3-phényl-
2-thioxo-2,3-dihydrothiazole **3d**

Rdt = 53 %; F = 187 °C (CH₂Cl₂/éther de pétrole).

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,56 (s, 6H); 3,68 (s, 3H); 6,7 (d, 2H, J = 8 Hz); 7,02 (d, 2H, J = 8 Hz); 7,08–7,36 (m, 5H).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 45,9 (qq, ¹J = 136 Hz); 55,6 (q, ¹J = 144 Hz); 114; 129,1; 129,2; 129,4; 132,1 (5 C aromatiques non quaternaires); 122,7 (t, ³J = 8,1 Hz); 132,6 (t, ³J = 3,7 Hz); 138,9 (tt, ³J = 8,8 Hz, ²J = 2,5 Hz); 141,5 (m); 159,8 (m); 184,2 (s).

SM calc pour C₁₈H₁₈N₂O₂S₂, m/z 342,0861 (M⁺), tr 342,0860; calc pour C₁₇H₁₈N₂O, m/z 266,1419 (M-CS₂)⁺, tr 266,1427; calc pour C₁₄H₁₂NO, m/z 210,0919 (4-MeOC₆H₄C≡NPh)⁺, tr 210,0924; m/z (%) : 342 (100); 266 (1); 210 (39); 151 (16); 132 (23); 77 (39).

Anal calc pour C₁₈H₁₈N₂O₂S₂ : C 63,15; H 5,26; N 8,18; S 18,71. Tr : C 62,99; H 5,28; N 8,35; S 18,93.

• 4-(4-Chlorophényl)-5-(diméthylamino)-3-phényl-
2-thioxo-2,3-dihydrothiazole **3f**

Rdt = 55 %; F = 189 °C (MeOH).

IR : 1 573, 1 475, 1 440, 1 262, 1 045.

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,60 (s, 6H); 7,02 (d, 2H, J = 8 Hz); 7,18 (d, 2H, J = 8 Hz); 7,12–7,36 (m, 5H).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 45,4 (qq, ¹J = 136 Hz); 128,5; 128,7; 128,9; 129,1; 131,5 (5 C aromatiques non quaternaires); 128,6 (t, ³J = 8 Hz); 130,7 (t, ³J = 4,2 Hz); 134,4 (tt, ³J = 10,5 Hz, ²J = 3,2 Hz); 138 (m); 141,8 (m); 184,1 (s).

Anal calc pour C₁₇H₁₅N₂S₂Cl : C 58,87; H 4,33; N 8,08; S 18,47; Cl 10,24. Tr : C 59,01; H 4,36; N 8,12; S 18,77; Cl 10,24.

• 4-(4-Chlorophényl)-5-(diméthylamino)-
3-(4-nitrophényl)-2-thioxo-2,3-dihydrothiazole **3g**

Rdt = 19 %; F = 212 °C (MeOH / CH₂Cl₂).

RMN ¹H (300 MHz) : δ 2,56 (s, 6H); 7,01 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,18 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,34 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 8,17 (d, 2H, J = 8,7 Hz).

RMN ¹³C (75,5 MHz) : δ 45,3 (qq, ¹J = 136 Hz); 124,5; 129; 130,3; 131,6 (4 C aromatiques non quaternaires); 128,1 (t, ³J = 8,2 Hz); 129,5 (t, ³J = 3,8 Hz); 135,1 (tt, ³J = 10,7 Hz, ²J = 3,5 Hz); 142,5 (m); 143,5 (tt, ³J = 9,8 Hz, ²J = 2,4 Hz); 147,3 (tt, ³J = 9,5 Hz, ²J = 3,9 Hz); 184,3 (s).

Anal calc pour C₁₇H₁₄N₃O₂S₂Cl : C 52,10; H 3,57; N 10,72; S 16,34; Cl 9,06. Tr : C 52,09; H 3,57; N 10,72; S 15,98; Cl 9,09.

• 5-(Diméthylamino)-4-(4-nitrophényl)-3-phényl-
2-thioxo-2,3-dihydrothiazole **3h**

Rdt = 55 %; F = 185 °C (CH₂Cl₂/éther de pétrole).

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,60 (s, 6H); 7,1–7,4 (m, 5H); 7,30 (d, 2H, J = 8 Hz); 8,04 (d, 2H, J = 8 Hz).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 45,7 (qq, ¹J = 136 Hz); 123,8; 129,1; 129,7; 129,8; 131,4 (5 C aromatiques non quaternaires); 129,6 (t, ³J = 3,7 Hz); 137 (t, ³J = 8,2 Hz); 138,2 (m); 143,8 (m); 147,4 (m); 184,8 (s).

Anal calc pour C₁₇H₁₅N₃O₂S₂ : C 57,14; H 4,20; N 11,76; S 17,92. Tr : C 57,28; H 4,31; N 11,72; S 17,88.

• 5-(Diméthylamino)-3-(4-méthoxyphényl)-
4-(4-nitrophényl)-2-thioxo-2,3-dihydrothiazole **3i**

Rdt = 48 %; F = 195 °C (MeOH).

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,60 (s, 6H); 3,76 (s, 3H); 6,84 (d, 2H, J = 8,9 Hz); 7,13 (d, 2H, J = 8,9 Hz); 7,32 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 8,06 (d, 2H, J = 8,7 Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 45,8 (qq, $^1J = 137$ Hz); 55,8 (q, $^1J = 144$ Hz); 114,9; 123,8; 130,1; 131,4 (4 C aromatiques non quaternaires); 129,8 (masqué); 130,8 (tt, $^3J = 9,8$ Hz, $^2J = 3$ Hz); 137,1 (t, $^3J = 8,4$ Hz); 143,5 (m); 147,4 (tt, $^3J = 9,6$ Hz, $^2J = 3,5$ Hz); 160 (m); 184,9 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$: C 55,81; H 4,39; N 10,85; S 16,53. Tr : C 56,12; H 4,45; N 10,51; S 16,75.

• 5-(Diméthylamino)-3-(2-méthylphényl)-4-(4-nitrophényl)-2-thio-2,3-dihydrothiazole **3j**

Rdt = 33 %; F = 153 °C (MeOH).

RMN ^1H (200 MHz, CD_3COCD_3) : δ 2,16 (s, 3H); 2,63 (s, 6H); 7,21 (m, 4H); 7,58 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,10 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

Effet Overhauser : voir schéma 4.

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 17,9 (qd, $^1J = 127$ Hz); 45,2 (qq, $^1J = 137$ Hz); 123,3; 127; 128,9; 129,8; 130,8; 131,4 (6 C aromatiques non quaternaires); 128 (t, $^3J = 3,7$ Hz); 135,9 (m); 136,3 (t, $^3J = 8,4$ Hz); 137,1 (m); 143,5 (m); 147 (m); 183 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$: C 58,22; H 4,58; N 11,32; S 17,25. Tr : C 58,70; H 4,53; N 11,31; S 17,38.

• 5-(Diméthylamino)-3-méthyl-4-(4-nitrophényl)-2-thio-2,3-dihydrothiazole **3k**

Rdt = 55 %; F = 159 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,58 (s, 6H); 3,52 (s, 3H); 7,67 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 8,38 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 36,9 (q, $^1J = 140$ Hz); 45,9 (qq, $^1J = 136$ Hz); 124,5; 131,8 (2 C aromatiques non quaternaires); 129,8 (m); 137,1 (t, $^3J = 8,2$ Hz); 143,1 (m); 148,2 (m); 182,7 (q, $^3J = 4,7$ Hz).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$: C 48,81; H 4,40; N 14,23; S 21,69. Tr : C 48,80; H 4,34; N 14,33; S 21,53.

• 5-(Diméthylamino)-3-méthyl-4-(2-thiényl)-2-thio-2,3-dihydrothiazole **3n**

Rdt = 15 %; F = 119 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

IR : 1 580, 1 300, 1 195, 1 100.

RMN ^1H (300 MHz) : δ 2,53 (s, 6H); 3,41 (s, 3H); 7,04–7,09 (m, 2H); 7,46 (dd, 1H, $J = 5$ Hz et 1,3 Hz).

RMN ^{13}C (75,5 MHz) : δ 36,1 (q, $^1J = 142$ Hz); 44,9 (qq, $^1J = 137$ Hz); 121 (l); 127,4; 129,1; 131,1 (3 C aromatiques non quaternaires); 130,3 (masqué); 143,7 (m); 179,9 (q, $^3J = 4,6$ Hz).

Anal calc pour $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$: C 46,87; H 4,68; N 10,93; S 37,50. Tr : C 46,95; H 4,72; N 11,05; S 37,46.

• N,N-Diméthyl-2-phényl-2-[(4-nitrophényl)imino]-éthanethioamide **4c**

Rdt = 38 %; F = 144 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

IR : 1 602, 1 567, 1 516, 1 490.

RMN ^1H (200 MHz) : δ 3,16 (s, 3H); 3,29 (s, 3H); 7,11 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,5 (m, 3H); 7,9 (m, 2H); 8,18 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 40,2; 43,3 (2qq, $^1J = 140$ Hz); 120,1; 124,6; 128,5; 128,9; 132,2 (5 C aromatiques non quaternaires); 134 (t, $^3J = 7,8$ Hz); 143,9 (m); 155,9 (t, $^3J = 8,9$ Hz); 164 (t, $^3J = 3,2$ Hz); 192,1 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C 61,34; H 4,79; N 13,41; S 10,22. Tr : C 61,09; H 4,83; N 13,25; S 10,26.

• 2-(4-Méthoxyphényl)-N,N-diméthyl-2-[(4-nitrophényl)imino]éthanethioamide **4e**

Rdt = 59 %; F = 178 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

RMN ^1H (300 MHz) : δ 3,07 (s, 3H); 3,18 (s, 3H); 3,76 (s, 3H); 6,86 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 6,99 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,79 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 8,05 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz).

RMN ^{13}C (75,5 MHz) : δ 40,3; 43,4 (2qq, $^1J = 140$ Hz); 55,6 (q, $^1J = 144$ Hz); 114,3; 120,4; 124,6; 130,5 (4 C aromatiques non quaternaires); 126,5 (t, $^3J = 7,5$ Hz); 143,7 (tt, $^3J = 9,5$ Hz, $^2J = 3,7$ Hz); 156,3 (t, $^3J = 8,6$ Hz); 162,9 (m); 163,5 (t, $^3J = 3,8$ Hz); 192,4 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$: C 59,47; H 4,95; N 12,24; S 9,33. Tr : C 59,56; H 5,03; N 12,25; S 9,53.

• 2-(4-Chlorophényl)-N,N-diméthyl-2-(phénylimino)éthanethioamide **4f**

Rdt = 7 %; F = 130 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

IR : 1 593, 1 569, 1 550.

RMN ^1H (200 MHz) : δ 3,03 (s, 3H); 3,30 (s, 3H); 7,06–7,34 (m, 5H); 7,39 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,90 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : 40,8; 43,6 (2qq, $^1J = 140$ Hz); 120,5; 125,1; 129,1; 129,3; 130,1 (5 C aromatiques non quaternaires); 134,3 (t, $^3J = 7,6$ Hz); 137,9 (tt, $^3J = 11$ Hz, $^2J = 3,2$ Hz); 149,5 (t, $^3J = 8,5$ Hz); 161,9 (t, $^3J = 4$ Hz); 194 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SCl}$: C 63,47; H 4,95; N 9,25; S 10,57; Cl 11,73. Tr : C 63,30; H 5,05; N 8,96; S 10,16; Cl 12,16.

• 2-(4-Chlorophényl)-N,N-diméthyl-2-[(4-nitrophényl)imino]éthanethioamide **4g**

Rdt = 40 %; F = 170 °C (MeOH).

RMN ^1H (300 MHz) : δ 3,12 (s, 3H); 3,26 (s, 3H); 7,09 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,40 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,87 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 8,14 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (75,5 MHz) : δ 40,3; 43,3 (2qq, $^1J = 140$ Hz); 120,2; 124,7; 129,2; 130 (4 C aromatiques non quaternaires); 132,6 (t, $^3J = 7,6$ Hz); 138,5 (tt, $^3J = 11$ Hz, $^2J = 3,2$ Hz); 144,1 (tt, $^3J = 9,5$ Hz, $^2J = 3,7$ Hz); 155,6 (t, $^3J = 8,7$ Hz); 162,9 (t, $^3J = 4$ Hz); 191,6 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{SCl}$: C 55,25; H 4,03; N 12,08; S 9,21; Cl 10,21. Tr : C 55,75; H 4,00; N 12,20; S 8,77; Cl 10,21.

• N,N-Diméthyl-2-(4-nitrophényl)-2-(phénylimino)éthanethioamide **4h**

Rdt = 12 %; F = 178 °C (MeOH).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 3,04 (s, 3H); 3,32 (s, 3H); 7,14–7,38 (m, 5H); 8,14; 8,27 (AB, 4H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 40,3; 42,9 (2qq, $^1J = 140$ Hz); 120; 123,5; 125,2; 128,7; 129,1 (5 C aromatiques non quaternaires); 141,2 (t, $^3J = 7,5$ Hz); 148,3 (t, $^3J = 8,5$ Hz); 149 (m); 159,7 (t, $^3J = 4,5$ Hz); 192,7 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C 61,34; H 4,79; N 13,41; S 10,22. Tr : C 61,42; H 4,71; N 13,63; S 10,51.

• N,N-Diméthyl-2-[(2-méthylphényl)imino]-2-(4-nitrophényl)éthanethioamide **4j**

Rdt = 20 %; F = 155 °C (MeOH).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,28 (s, 3H); 3,07 (s, 3H); 3,35 (s, 3H); 7,0–7,3 (m, 4H); 8,16; 8,28 (AB, 4H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 18 (qd, $^1J = 127$ Hz); 40,6; 42,9 (2qq, $^1J = 140$ Hz); 117; 123,7; 125,5; 126,1; 129,1; 130,5 (6 C aromatiques non quaternaires); 130,7 (m); 141,3 (t, $^3J = 7,4$ Hz); 147 (m); 149,1 (m); 158,5 (t, $^3J = 3,7$ Hz); 193,3 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C 62,38; H 5,19; N 12,84; S 9,78. Tr : C 62,76; H 5,23; N 12,82; S 10,09.

• *N,N*-Diméthyl-2-[(4-nitrophényl)imino]-2-(2-thiényl)éthanethioamide **4m**

Rdt = 22 %; F = 158 °C (MeOH).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 3,18 (s, 3H); 3,29 (s, 3H); 7,1–7,6 (m, 3H); 7,18 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,17 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 40,5; 43,3 (2qq, $^1J = 140$ Hz); 120,9; 124,6; 128,2; 132,4; 132,5 (5 C aromatiques non quaternaires); 140,8 (dt, $J = 8,9$ et 5,9 Hz); 144,1 (m); 154,8 (t, $^3J = 8,6$ Hz); 159,1 (s); 190,9 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$: C 52,66; H 4,07; N 13,16; S 20,06. Tr : C 52,33; H 4,13; N 13,18; S 19,89.

• 5-(Diméthylamino)-3-(4-méthoxyphényl)-2-[(4-méthoxyphényl)imino]-4-phényl-2,3-dihydrothiazole **5b**

Rdt = 21 %; F = 233 °C (MeOH).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,33 (s, 6H); 3,65 (s, 3H); 3,76 (s, 3H); 6,74 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 6,95 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,0–7,2 (m, 5H); 7,11 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,35 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 42,2 (qq, $^1J = 135$ Hz); 54,3; 54,4 (2q, $^1J = 144$ Hz); 113; 113,3; 127; 127,2; 128,9; 129; 129,4 (7 C aromatiques non quaternaires); 120,9 (t, $^3J = 3,9$ Hz); 127,5 (m); 128,3 (m); 128,7 (masqué); 136,2 (m); 158 (m); 158,5 (m); 161,8 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C 69,60; H 5,80; N 9,74; S 7,42. Tr : C 69,27; H 5,90; N 9,72; S 7,21.

• 5-(Diméthylamino)-3-(4-nitrophényl)-2-[(4-nitrophényl)imino]-4-phényl-2,3-dihydrothiazole **5c**

Rdt = 15 %; F = 250 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

IR : 1 618, 1 577, 1 502, 1 480, 1 325.

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,43 (s, 6H); 7,13–7,33 (m, 5H); 7,49 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,79 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,20 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,42 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 43,2 (qq, $^1J = 136$ Hz); 121,5 (t, $^3J = 4,4$ Hz); 124,2; 124,4; 128,7; 129,4; 129,9; 130; 130,5 (7 C aromatiques non quaternaires); 127,2 (t, $^3J = 8,9$ Hz); 137,3 (m); 141,5 (m); 141,8 (m); 147 (m); 147,4 (m); 162,9 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$: C 59,87; H 4,12; N 15,18; S 6,94. Tr : C 59,73; H 4,16; N 15,44; S 6,92.

• 5-(Diméthylamino)-4-(4-méthoxyphényl)-3-phényl-2-(phénylimino)-2,3-dihydrothiazole **5d**

Rdt = 9 %; F = 190 °C (MeOH).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,40 (s, 6H); 3,70 (s, 3H); 6,74 (d, 2H, $J = 8$ Hz); 7,02 (d, 2H, $J = 8$ Hz); 7,20–7,50 (m, 10H).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 42,3 (qq, $^1J = 136$ Hz); 54,1 (q, $^1J = 144$ Hz); 112,5; 127,2; 127,6; 127,7; 127,9; 128,1;

130,8 (8 C aromatiques non quaternaires); 119,5 (t, $^3J = 8$ Hz); 120,7 (t, $^3J = 3,9$ Hz); 135,7 (t, $^3J = 7$ Hz); 135,9 (t, $^3J = 9$ Hz); 136 (m); 158,4 (m); 161(s).

SM calc pour $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$, m/z 401,1562 (M^+), tr 401,1570; m/z (%) : 401 (100); 210 (65); 77 (30).

Anal calc pour $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$: C 71,82; H 5,73; N 10,47; S 7,98. Tr : C 72,00; H 5,69; N 10,55; S 8,17.

• 5-(Diméthylamino)-4-(4-méthoxyphényl)-3-(4-nitrophényl)-2-[(4-nitrophényl)imino]-2,3-dihydrothiazole **5e**

Rdt = 20 %; F = 230 °C (MeOH).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,33 (s, 6H); 3,69 (s, 3H); 6,73 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,96 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 7,42 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,71 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,11 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,16 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 43,6 (qq, $^1J = 136$ Hz); 55,7 (q, $^1J = 145$ Hz); 114,6; 124,5; 124,7; 130,4; 130,6; 132,4 (6 C aromatiques non quaternaires); 119,5 (t, $^3J = 8,1$ Hz); 121,9 (t, $^3J = 3,9$ Hz); 137,5 (m); 142; 142,3 (2t, $^3J = 9,3$ Hz); 147,4 (m); 147,7 (m); 160,6 (m); 162,8 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$: C 58,65; H 4,27; N 14,25; S 6,51. Tr : C 58,92; H 4,36; N 14,15; S 6,60.

• 5-(Diméthylamino)-4-(4-chlorophényl)-3-phényl-2-(phénylimino)-2,3-dihydrothiazole **5f**

Rdt = 5 %; F = 196 °C (MeOH).

IR : 1 622, 1 576, 1 478, 1 326.

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,40 (s, 6H); 7,02; 7,19 (AB, 4H, $J = 8,6$ Hz); 7,29–7,53 (m, 10H).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 43,1 (qq, $^1J = 136$ Hz); 120,6 (t, $^3J = 3,9$ Hz); 126,8 (t, $^3J = 7,9$ Hz); 128,4; 128,5; 128,8; 128,9; 129; 129,1; 131,4 (8 C aromatiques non quaternaires); 134,2 (tt, $^3J = 10,8$ Hz, $^2J = 3,4$ Hz); 136,5 (masqué); 136,6 (t, $^3J = 7$ Hz); 137,4 (m); 162,8 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{SCl}$: C 68,06; H 4,93; N 10,35; S 7,89; Cl 8,75. Tr : C 67,93; H 4,95; N 9,85; S 7,53; Cl 8,86.

• 4-(4-Chlorophényl)-5-(diméthylamino)-3-(4-nitrophényl)-2-[(4-nitrophényl)imino]-2,3-dihydrothiazole **5g**

Rdt = 13 %; F = 220 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,43 (s, 6H); 7,04 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,29 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,49 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,77 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 8,23 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 8,42 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 45,7 (qq, $^1J = 136$ Hz); 122,8 (t, $^3J = 4,2$ Hz); 126,9; 127; 131,7; 132,5; 132,6; 134,2 (6 C aromatiques non quaternaires); 128,3 (t, $^3J = 8,1$ Hz); 138,2 (tt, $^3J = 10,6$ Hz, $^2J = 2,4$ Hz); 140,1 (m); 144 (tt, $^3J = 9,8$ Hz, $^2J = 2,5$ Hz); 144,2 (tt, $^3J = 9,8$ Hz, $^2J = 2$ Hz); 149,8 (tt, $^3J = 9,1$ Hz, $^2J = 4,2$ Hz); 150,1 (tt, $^3J = 9,3$ Hz, $^2J = 4$ Hz); 165,9 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_4\text{SCl}$: C 55,70; H 3,63; N 14,12. Tr : C 55,29; H 3,89; N 13,79.

• 5-(Diméthylamino)-3-(4-méthoxyphényl)-2-[(4-méthoxyphényl)imino]-4-(4-nitrophényl)-2,3-dihydrothiazole **5i**

Rdt = 6 %; F = 188 °C (MeOH/ CH_2Cl_2).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,47 (s, 6H); 3,78 (s, 3H); 3,86 (s, 3H); 6,87 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,05 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,21; 7,26 (AB, 4H, $J = 7$ Hz); 7,41 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 8,08 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 42,8 (qq, $^1J = 136$ Hz); 55,4; 55,5 (2q, $^1J = 144$ Hz); 114,4; 114,5; 123,3; 129,8; 129,9; 130 (6 C aromatiques non quaternaires); 119,5 (t, $^3J = 3,9$ Hz); 129,1 (m); 129,3 (m); 134,9 (t, $^3J = 8,4$ Hz); 138,7 (m); 146,5 (m); 159,4 (m); 159,8 (m); 164,7 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$: C 63,02; H 5,04; N 11,76; S 6,72. Tr : C 62,92; H 5,01; N 11,75; S 6,85.

• 5-(Diméthylamino)-3-phényl-2-(phénylimino)-4-(2-thiényl)-2,3-dihydrothiazole **5l**

Rdt = 73 %; F = 176 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,42 (s, 6H); 6,43 (dd, 1H, $J = 3,5$ et 1 Hz); 6,74 (dd, 1H, $J = 5$ et 3,5 Hz); 7,15 (dd, 1H, $J = 3,5$ et 1 Hz); 7,3–7,5 (m, 10H).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 43,2 (qq, $^1J = 136$ Hz); 116,7 (sl); 127,1; 127,5; 128,5; 129,3; 129,5; 129,6 (9 C aromatiques non quaternaires); 129,1 (masqué); 137,1 (m); 137,5 (m); 137,7 (m); 163,7 (s).

SM calc pour $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}_2$, m/z 377,1020 (M^+), tr 377,1037; m/z (%) : 377 (100); 186 (83); 77 (53).

Anal calc pour $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}_2$: C 66,84; H 5,04; N 11,14; S 16,97. Tr : C 66,59; H 5,09; N 10,84; S 16,97.

• 5-(Diméthylamino)-3-(4-nitrophényl)-2-[(4-nitrophényl)imino]-4-(2-thiényl)-2,3-dihydrothiazole **5m**

Rdt = 67 %; F = 280 °C (MeCN).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,49 (s, 6H); 6,80 (dd, 1H, $J = 3,8$ et 1,1 Hz); 6,95 (dd, 1H, $J = 5,3$ et 3,8 Hz); 7,37 (dd, 1H, $J = 5,3$ et 1,1 Hz); 7,56 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,78 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,26 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,42 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (75,5 MHz) : δ 42,9 (qq, $^1J = 137$ Hz); 114,6 (sl); 124,4; 124,5; 127,3; 129; 130; 130,3; 130,9 (7 C aromatiques non quaternaires); 127 (dt, $J = 10,6$ et 5,3 Hz); 138,5 (m); 141,5; 141,9 (2t, $^3J = 9,8$ Hz); 147,4 (m); 147,5 (m); 163,1 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2$: C 53,96; H 3,64; N 14,99; S 13,70. Tr : C 54,25; H 3,71; N 15,26; S 13,90.

• 5-(Diméthylamino)-3-méthyl-2-(méthylimino)-4-(2-thiényl)-2,3-dihydrothiazole **5n**

Rdt = 41 %. F = 100 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

IR : 1 608, 1 505, 1 360.

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,59 (s, 6H); 3,19 (s, 3H); 3,56 (s, 3H); 7,06–7,16 (m, 2H); 7,51 (dd, 1H, $J = 5,1$ et 1,1 Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 31; 32,3 (2q, $^1J = 141$ Hz); 43,6 (qq, $^1J = 136$ Hz); 112,8 (sl); 127,4; 128,6; 130,7 (3 C aromatiques non quaternaires); 128,2 (dt, $J = 10,3$ et 6,2 Hz); 138,3 (m); 159,3 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$: C 52,17; H 5,92; N 16,60; S 25,29. Tr : C 52,33; H 6,02; N 16,71; S 25,59.

Réactions des α -oxothioamides **1** avec les amines

On prépare une solution du composé **1** (10 mmol) et des amines R^1NH_2 (15 mmol) et NEt_3 (5 g; 50 mmol) dans

du dichlorométhane sec (25 mL). On ajoute TiCl_4 (1,1 mL, 10 mmol) en solution dans CH_2Cl_2 (10 mL). Les conditions opératoires sont réunies dans le tableau II. Le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite puis repris par du THF afin de précipiter le sel de triéthylammonium. La solution organique est filtrée, évaporée et purifiée par chromatographie éclair (éluant : CH_2Cl_2). Après évaporation du solvant, le résidu cristallise par addition d'éther. Les composés **4e**, **4h** ont été décrits dans le paragraphe précédent.

• *N,N*-Diméthyl-2-phényl-2-(phénylimino)éthane-thioamide **4a**

Rdt = 69 %; F = 170 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

IR : 1 604, 1 573, 1 511.

RMN ^1H (200 MHz) : δ 3,07 (s, 3H); 3,27 (s, 3H); 7,06–7,97 (m, 10H).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 40,3; 43,2 (2qq, $^1J = 140$ Hz); 120; 124,4; 128,2; 128,6; 131,3 (6 C aromatiques non quaternaires); 135,3 (t, $^3J = 6,9$ Hz); 149,4 (t, $^3J = 8,6$ Hz); 162,8 (t, $^3J = 3,9$ Hz); 194,2 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$: C 71,64; H 5,97; N 10,44; S 11,94. Tr : C 71,63; H 6,07; N 10,27; S 11,69.

• 2-[(4-Méthoxyphényl)imino]-*N,N*-diméthyl-2-phényléthane-thioamide **4b**

Rdt = 79 %; F = 113 °C (MeOH).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 2,99 (s, 3H); 3,31 (s, 3H); 3,76 (s, 3H); 6,84 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,14 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,37–7,96 (m, 5H).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 40,4; 42,9 (2qq, $^1J = 140$ Hz); 55,3 (q, $^1J = 144$ Hz); 113,9; 122,2; 128; 128,5; 132 (5 C aromatiques non quaternaires); 135,8 (t, $^3J = 6,9$ Hz); 142,1 (tt, $^3J = 8,4$ Hz, $^2J = 1,5$ Hz); 156,8 (m); 161,6 (t, $^3J = 4,2$ Hz); 195,1 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$: C 68,45; H 6,04; N 9,39; S 10,73. Tr : C 68,61; H 6,06; N 9,32; S 10,60.

• 2-[(4-Méthoxyphényl)imino]-*N,N*-diméthyl-2-(4-nitrophényl)éthane-thioamide **4i**

Rdt = 70 %; F = 152 °C (MeOH/ CH_2Cl_2).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 3,01 (s, 3H); 3,40 (s, 3H); 3,80 (s, 3H); 6,87 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,24 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,11; 8,23 (AB, 4H, $J = 8,9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 40,7; 42,8 (2 qq, $^1J = 140$ Hz); 55,4 (q, $^1J = 144$ Hz); 114,1; 123; 123,6; 128,9 (4 C aromatiques non quaternaires); 141 (tt, $^3J = 8,9$ Hz, $^2J = 1,5$ Hz); 141,9 (t, $^3J = 7,4$ Hz); 148,8 (tt, $^3J = 9,1$ Hz, $^2J = 2,7$ Hz); 157,8 (m); 157,9 (t, $^3J = 3,4$ Hz); 194,1 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$: C 59,47; H 4,95; N 12,24; S 9,33. Tr : C 59,48; H 4,95; N 12,25; S 9,43.

• 2-(Éthylimino)-*N,N*-diméthyl-2-(4-nitrophényl)éthane-thioamide **4p**

Rdt = 69 %; F = 142 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

RMN ^1H (200 MHz) : δ 1,37 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz); 3,16 (s, 3H); 3,31–3,71 (m, 2H); 3,57 (s, 3H); 8,01 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,22 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz) : δ 15,2 (qt, $^1J = 127$ Hz); 40,5; 42,4 (2 qq, $^1J = 140$ Hz); 48,3 (tq, $^1J = 134$ Hz); 123,7; 128,4 (2 C aromatiques non quaternaires); 140,8 (t, $^3J = 7,4$ Hz); 148,9 (m); 161,5 (m); 194,6 (m).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C 54,34; H 5,66; N 15,85; S 12,07. Tr : C 53,99; H 5,61; N 15,83; S 12,21.

• *N,N*-Diméthyl-2-(phénylimino)-2-(2-thiényl)éthanethioamide **4l**

Rdt = 74 %; F = 128 °C (CH₂Cl₂/éther de pétrole). IR : 1584, 1513.

RMN ¹H (200 MHz) : δ 3,04 (s, 3H); 3,24 (s, 3H); 7,03–7,47 (m, 8H).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 40,5; 43,1 (2 qq, ¹J = 140 Hz); 120,6; 124,7; 127,8; 128,6; 130,9; 131,2 (6 C aromatiques non quaternaires); 142,1 (dt, J = 9,3 et 5,9 Hz); 148,3 (t, ³J = 8,9 Hz); 157,7 (s); 192,7 (m).

Anal calc pour C₁₄H₁₄N₂S₂ : C 61,31; H 5,11; N 10,21; S 23,35. Tr : C 61,13; H 5,24; N 10,14; S 23,53.

Réactions des α-iminothioamides **4** avec l'isothiocyanate de phényle

On porte à reflux une solution du composé **4** (5 mmol) et de PhNCS (1,35 g; 10 mmol) dans MeCN sec (5 mL). Les durées sont de 5 jours pour **4a**, 10 jours pour **4h** et 3 jours pour **4p**. Le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite puis purifié par chromatographie éclair (éluant : CH₂Cl₂ pour éliminer les produits de départ et le soufre; éluant : acétate d'éthyle pour récupérer le cycloadduit **5**). Après évaporation du solvant, l'iminothiazole **5** précipite par addition d'éther.

• 5-(Diméthylamino)-3,4-diphényl-2-(phénylimino)-2,3-dihydrothiazole **5a**

Rdt = 86 %; F = 189 °C (MeOH).

IR : 1 625, 1 581, 1 480, 1 320.

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,40 (s, 6H); 7,10–7,54 (m, 15H).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 43,2 (qq, ¹J = 135 Hz); 121,8 (t, ³J = 3,9 Hz); 128; 128,2; 128,6; 128,7; 128,9; 129; 129,1; 130,4 (9 C aromatiques non quaternaires); 128,4 (m); 136,6 (m); 136,8 (m); 137,2 (m); 162,4 (s).

Anal calc pour C₂₃H₂₁N₃S : C 74,39; H 5,66; N 11,32; S 8,62. Tr : C 74,16; H 5,79; N 10,98; S 8,60.

• 5-(Diméthylamino)-4-(4-nitrophényl)-3-phényl-2-(phénylimino)-2,3-dihydrothiazole **5h**

Rdt = 80 %; F = 220 °C (CH₂Cl₂/éther de pétrole).

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,46 (s, 6H); 7,23 (d, 2H, J = 8,9 Hz); 7,28–7,56 (m, 10H); 8,07 (d, 2H, J = 8,9 Hz).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 43,2 (qq, ¹J = 136 Hz); 119,9 (t, ³J = 3,7 Hz); 123,8; 129,3; 129,6; 129,7; 130,4 (8 C aromatiques non quaternaires); 135,2 (t, ³J = 8,4 Hz); 136,9 (m); 137 (m); 139,1 (m); 147,1 (tt, ³J = 9,6 Hz, ²J = 3,7 Hz); 164,8 (s).

Anal calc pour C₂₃H₂₀N₄O₂S : C 66,34; H 4,80; N 13,46; S 7,69. Tr : C 66,32; H 4,80; N 13,38; S 7,75.

• 5-(Diméthylamino)-3-éthyl-4-(4-nitrophényl)-2-(phénylimino)-2,3-dihydrothiazole **5p**

Rdt = 92 %; F = 188 °C (CH₂Cl₂/éther de pétrole).

RMN ¹H (200 MHz) : δ 1,26 (t, 3H, J = 7 Hz); 2,37 (s, 6H); 4,14 (q, 2H, J = 7 Hz); 7,40–7,50 (m, 5H); 7,62 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 8,36 (d, 2H, J = 8,8 Hz).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 14 (qt, ¹J = 128 Hz); 40,8 (tq, ¹J = 140 Hz); 43,2 (qq, ¹J = 136 Hz); 118,5 (m); 123,9; 128,7; 128,9; 129,1; 131,3 (5 C aromatiques non quaternaires); 135,4 (t, ³J = 8,1 Hz); 136,4 (m);

137,9 (m); 147,7 (tt, ³J = 9,6 Hz, ²J = 3,7 Hz); 161,5 (t, ³J = 5,1 Hz).

Anal calc pour C₁₉H₂₀N₄O₂S : C 61,95; H 5,43; N 15,21; S 8,69. Tr : C 61,64; H 5,42; N 15,19; S 8,74.

Réactions des α-thioxothioamides **2** avec l'isocyanate de phényle

On porte à reflux une solution de l'hétérodiène **2** (5 mmol) et de PhNCO (1,78 g, 15 mmol) dans MeCN sec (5 mL). Les conditions opératoires sont indiquées dans le tableau III. Les cycloadduits **10d**, **f**, **l** sont identifiés par RMN ¹H dans le mélange réactionnel après évaporation du solvant [**10d** : 2,28 (s, 6H); 3,50 (s, 3H); 6,5–7,5 (m, 9H). **10f** : 2,33 (s, 6H); 6,9–7,5 (m, 9H). **10l** : 2,44 (s, 6H); 6,5–7,4 (m, 8H)]. Les urées **11d**, **f**, **l** précipitent par addition d'éther au résidu. L'imidazolinone **10h** est purifiée par chromatographie éclair (éluant : éther) et précipite par addition de Et₂O. Elle s'oxyde lentement en urée **11h** qui est récupérée par cristallisation fractionnée dans CH₂Cl₂.

• 4-(Diméthylamino)-1,3-diphényl-5-(4-nitrophényl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-one **10h**

Rdt = 50 %; F = 182 °C (CH₂Cl₂/éther de pétrole).

IR : 1 685, 1 605, 1 575, 1 495.

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,53 (s, 6H); 7,21 (d, 2H, J = 9 Hz); 7,2–7,5 (m, 10H); 8,08 (d, 2H, J = 9 Hz).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 42,6 (qq, ¹J = 136 Hz); 112,6 (t, ³J = 3,6 Hz); 123,3; 127,1; 127,2; 127,7; 128; 128,9; 129; 129,1 (8 C aromatiques non quaternaires); 134 (m); 134,8 (m); 135,2 (t, ³J = 9 Hz); 135,8 (t, ³J = 8,1 Hz); 145,9 (m); 150,7 (s).

SM calc pour C₂₃H₂₀N₄O₃, m/z 400,1536 (M⁺), tr 400,1536; m/z (%) : 400 (100); 225 (53); 179 (36); 147 (18); 77 (35).

Anal calc pour C₂₃H₂₀N₄O₃ : C 69,00; H 5,00; N 14,00. Tr : C 68,85; H 5,14; N 13,79.

• 1-(Diméthylcarbamoyl)-3-(4-méthoxybenzoyl)-1,3-diphénylurée **11d**

Rdt = 79 %; F = 200 °C (MeCN).

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,21 (l, 3H); 2,70 (l, 3H); 3,76 (s, 3H); 6,82 (d, 2H, J = 8,9 Hz); 7,15–7,39 (m, 10H); 7,88 (d, 2H, J = 8,9 Hz).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 37,6 (l); 55,7 (q, ¹J = 144 Hz); 114; 125,5; 127,4; 128,3; 128,6; 129,7; 129,8; 131,8 (8 C aromatiques non quaternaires); 127,4 (t, ³J = 7,8 Hz); 138,9 (t, ³J = 9,2 Hz); 139,8 (t, ³J = 7,8 Hz); 156 (m); 157,6 (s); 162,9 (m); 172,1 (t, ³J = 4 Hz).

SM calc pour C₁₇H₁₈N₂O₃, m/z 298,1318 (M-PhNCO)⁺, tr 298,1328; m/z (%) : 298 (15); 135 (100); 72 (21).

Anal calc pour C₂₄H₂₃N₃O₄ : C 69,06; H 5,51; N 10,07. Tr : C 69,11; H 5,55; N 9,92.

• 3-(4-Chlorobenzoyl)-1-(diméthylcarbamoyl)-1,3-diphénylurée **11f**

Rdt = 84 %. F = 250 °C (CH₂Cl₂/éther de pétrole).

IR : 1 680, 1 664, 1 570.

RMN ¹H (200 MHz) : δ 2,07 (l, 3H); 2,15 (l, 3H); 7,14 (d, 2H, J = 7,5 Hz); 7,16–7,47 (m, 10H); 7,90 (d, 2H, J = 7,5 Hz).

RMN ¹³C (50,3 MHz) : δ 37,1 (l); 125,2; 127,5; 128,7; 128,8; 129; 129,8; 129,9; 130,7 (8 C aromatiques non quaternaires); 134 (t, ³J = 7,8 Hz); 138,2 (tt, ³J = 10,8 Hz).

$^2J = 3,3$ Hz); 138,7 (t, $^3J = 7,8$ Hz); 139 (t, $^3J = 7,8$ Hz); 155,8 (m); 157,4 (s); 171,7 (t, $^3J = 4,1$ Hz).

SM calc pour $C_{16}H_{15}N_2O_2Cl$, m/z 302,0822 ($M-PhNCO$) $^+$, tr 302,0808; m/z (%): 302 (21); 141 (22); 139 (64); 111 (22); 72 (100).

Anal calc pour $C_{23}H_{20}N_3O_3Cl$: C 65,48; H 4,74; N 9,96; Cl 8,42. Tr: C 65,29; H 4,74; N 10,16; Cl 8,44.

• 1-(Diméthylcarbamoyl)-3-(4-nitrobenzoyl)-1,3-diphénylurée **11h**

Rdt = 10 %; F = 230 °C (MeOH/ CH_2Cl_2).

IR: 1 690, 1 665, 1 580, 1 515.

RMN 1H (200 MHz): δ 1,97 (l, 3H); 2,72 (l, 3H); 7,1–7,5 (m, 10H); 8,16; 8,24 (AB, 4H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (50,3 MHz): δ 36,5 (l); 37,2 (l); 123,5; 124,5; 127,3; 128,4; 128,9; 129,4; 129,5; 129,6 (8 C aromatiques non quaternaires); 137,7 (t, $^3J = 9,4$ Hz); 138 (m); 141,3 (t, $^3J = 7,1$ Hz); 149,2 (m); 153,3 (m); 156,9 (s); 170,4 (t, $^3J = 3,7$ Hz).

Anal calc pour $C_{23}H_{20}N_4O_5$: C 63,88; H 4,63; N 12,96. Tr: C 63,93; H 4,66; N 12,97.

• 1-(Diméthylcarbamoyl)-1,3-diphényl-3-(2-thiénylcarbonyl)urée **11i**

Rdt = 78 %; F = 172 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole).

RMN 1H (300 MHz): δ 2,43 (l, 3H); 2,76 (l, 3H); 6,90 (dd, 1H, $J = 4$ et 4,8 Hz); 7,20–7,55 (m, 12H).

RMN ^{13}C (75,5 MHz): δ 36,8 (l); 37,5 (l); 125,5; 127,2; 127,5; 128,3; 128,4; 129,4; 129,5; 132,7; 134 (9 C aromatiques non quaternaires); 137,4 (dt, $J = 9,5$ et 5,9 Hz); 138,4 (tt, $^3J = 9,4$ Hz, $^2J = 1,6$ Hz); 139 (t, $^3J = 8$ Hz); 155,4 (m); 156,4 (s); 164,7 (l).

Anal calc pour $C_{21}H_{19}N_3O_3S$: C 64,12; H 4,83; N 10,68; S 8,14. Tr: C 63,76; H 4,81; N 10,62; S 8,08.

Réactions des α -iminothioamides **4** avec l'isocyanate de phényle

On porte à reflux une solution de l'hétérodiène **4** (5 mmol) et de $PhNCO$ (1,35 g, 10 mmol) dans MeCN sec (5 mL). Les durées sont indiquées dans le tableau III. Le mélange réactionnel est évaporé. Les composés **10** et **11** précipitent par addition d'éther. Ils sont séparés par cristallisation fractionnée dans CH_2Cl_2 .

• 4-(Diméthylamino)-1-éthyl-5-(4-nitrophényl)-3-phényl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-one **10p**

Rdt = 14 %; F = 145 °C (CH_2Cl_2 /éther de pétrole); (contient des traces d'urée **11p**).

IR: 1 677, 1 590, 1 572, 1 487.

RMN 1H (300 MHz): δ 1,15 (t, 3H, $J = 7$ Hz); 2,41 (s, 6H); 3,73 (q, 2H, $J = 7$ Hz); 7,43 (m, 5H); 7,51 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 8,29 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

RMN ^{13}C (75,5 MHz): δ 14,7 (qt, $^1J = 127$ Hz); 36,9 (tq, $^1J = 139$ Hz); 42,9 (qq, $^1J = 136$ Hz); 111,9 (m); 123,8; 127,5; 127,8; 129; 130,1 (5 C aromatiques non quaternaires); 132,5 (m); 134,8 (t, $^3J = 7,5$ Hz); 136,4 (t, $^3J = 8,2$ Hz); 146,9 (m); 151,1 (t, $^3J = 4,2$ Hz).

• 1-(Diméthylcarbamoyl)-3-éthyl-3-(4-nitrobenzoyl)-1-phénylurée **11p**

Rdt = 71 %; F = 188 °C (CH_2Cl_2 /MeOH).

IR: 1 765, 1 665, 1 590, 1 504.

RMN 1H (300 MHz): δ 1,37 (t, 3H, $J = 7,1$ Hz); 2,66 (l, 3H); 2,95 (l, 3H); 3,82 (q, 2H, $J = 7,1$ Hz); 7,01 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,30 (m, 3H); 7,79 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 8,19 (m, 2H).

RMN ^{13}C (75,5 MHz): δ 14 (qt, $^1J = 128$ Hz); 37,5 (l); 42,9 (tq, $^1J = 141$ Hz); 123,5; 125,1; 127,3; 129; 129,7 (5 C aromatiques non quaternaires); 138,2 (m); 141,2 (t, $^3J = 8$ Hz); 149,2 (m); 155,6 (m); 156,7 (t, $^3J = 3,8$ Hz); 170,1 (m).

SM calc pour $C_{19}H_{20}N_4O_5$, m/z 384,1433 (M^+), tr 384,1381; m/z (%): 384 (3); 177 (16); 72 (100).

Anal calc pour $C_{19}H_{20}N_4O_5$: C 59,37; H 5,20; N 14,58. Tr: C 59,02; H 5,31; N 14,55.

Remerciements

Les auteurs remercient le docteur S. Sinbandhit (Centre régional de mesures physiques de l'Ouest) pour avoir effectué les expériences d'effet Overhauser.

Références et notes

- Marchand E, Morel G, *Bull Soc Chim Fr* (1996) 133, 903
- a) Hünig S, Lampe W, *Liebigs Ann Chem* (1961) 647, 66
b) Hünig S, Sauer G, *Liebigs Ann Chem* (1971) 748, 173
- Tormos GV, Neilands OJ, Cava MP, *J Org Chem* (1992) 57, 1008
- Tormos GV, Bakker MG, Wang P, Lakshmikantham MV, Cava MP, Metzger RM, *J Am Chem Soc* (1995) 117, 8528
- Revue: Barrett GC, *Tetrahedron* (1980) 36, 2023
- Humphlett WJ, Lamon RW, *J Org Chem* (1964) 29, 2146 et 2148
- Tormos GV, Khodorkovsky VJ, Neilands OJ, Belyakov SV, *Tetrahedron* (1992) 48, 6863
- Gueden C, Vialle J, *Bull Soc Chim Fr* (1973) 270
- Revue:
a) Sharma S, *Sulfur Reports* (1989) 8, 327
b) Mukerjee AK, Ashare R, *Chem Rev* (1991) 91, 1
- Barluenga J, Gonzalez FJ, Gotor V, Fustero S, *J Chem Soc, Perkin Trans I* (1988) 1739
- Revue:
a) Boger DL, *Tetrahedron* (1983) 39, 2869
b) Barluenga J, Tomas M, *Adv Heterocycl Chem* (1993) 57, 1
- Jaeger G, Wenzelburger J, *Liebigs Ann Chem* (1976), 1689
- Okazaki R, Sunagawa K, Kang KT, Inamoto N, *Bull Chem Soc Jpn* (1979) 52, 496
- Ohshiro Y, Hirao T, Yamada N, Agawa T, *Synthesis* (1981) 896
- a) Fanghaenel E, *J Prakt Chem* (1976) 318, 127
b) Nakayama J, Sakai A, Tokiyama A, Hoshino M., *Tetrahedron Lett* (1983) 24, 3729
c) Yonemoto K, Shibuya I, Honda K, *Bull Chem Soc Jpn* (1988) 61, 2232
d) Bryce MR, Davison GR, Gough S, *J Chem Soc, Perkin Trans I* (1994) 2571
- Revue:
a) Radl S, *Janssen Chim Acta* (1987) 5, 3

- b) Bohle M, Liebscher J, *Adv Heterocycl Chem* (1996) 65, 39
- 17 Playac N, Still IWJ, Chauhan MS, McKinnon DM, *Can J Chem* (1975) 53, 836
- 18 Revue : Arbuzov BA, Zobova NN, *Synthesis* (1982) 433
- 19 Khattak I, Ketcham R, Schaumann E, Adiwidjaja G, *J Org Chem* (1985) 50, 3431
- 20 El-Sharief AMSh, Ketcham R, Schaumann E, *Phosphorus Sulfur and Silicon* (1989) 46, 83
- 21 Khattak I, Ketcham R, *J Chem Soc, Chem Commun* (1983) 260
- 22 Kibbel HU, Blodorn H, Ketcham R, Schaumann E, *Chem Ber* (1993) 126, 207
- 23 Gil MJ, Reliquet A, Reliquet F, Meslin JC, *Phosphorus Sulfur and Silicon* (1994) 97,89 et références citées
- 24 a) Reliquet A, Besbes R., Reliquet F, Meslin JC, *Synthesis* (1991) 543 et *Phosphorus Sulfur and Silicon* (1992) 70, 211
b) Charrier JD, Reliquet A, Reliquet F, Meslin JC, *Phosphorus Sulfur and Silicon* (1995) 104, 181
- 25 Jennings WB, Lovely CJ, *Tetrahedron Lett* (1988) 29, 3725 et références citées
- 26 Pour des condensations similaires en présence d'autres acides de Lewis ou agents de déshydratation voir :
a) Alcaide B, Plumet J, Sierra MA, *Tetrahedron* (1989) 45, 6841
b) Morris J, Wishka DG, *J Org Chem* (1995) 60, 2642
- 27 Jerussi RA, *J Org Chem* (1969) 34, 3648
- 28 Foucaud A, Bedel C, *Tetrahedron* (1995) 51, 9625
- 29 Wasserman HH, Stiller K, Floyd MB, *Tetrahedron Lett* (1968) 3277
- 30 Quelques composés analogues, 4-(diéthylamino)-2,3-dihydro-2-iminothiazoles, ont été préparés par action des ynamines sur les 4-alkyl-5-(tosylimino)-1,2,3,4-thiatiazolines : L'abbé G, Van Loock E, Albert R, Toppet S, Verhelst G, Smets G, *J Am Chem Soc* (1974) 96, 3973; L'abbé G, *Tetrahedron* (1982) 38, 3537