

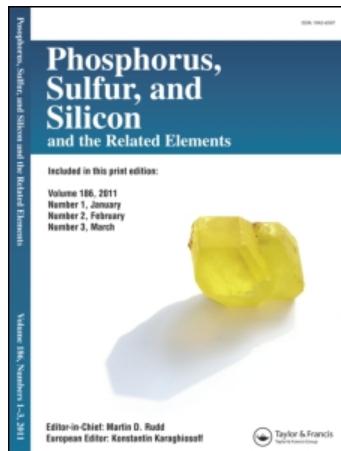
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

FORMATION DE 2H-1,4-THIAZINES, 2-BENZYLTHIAZOLES ET 2-BENZOYLTHIAZOLES PAR ACTION DE LA SILICE SUR LES 4-AMINO-3,4-DIHYDRO-2H-1,4-THIAZINES

R. Besbes^a; A. Reliquet^a; F. Reliquet Et^a; J. C. Meslin^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, Nantes, Cedex, France

To cite this Article Besbes, R. , Reliquet, A. , Et, F. Reliquet and Meslin, J. C.(1993) 'FORMATION DE 2H-1,4-THIAZINES, 2-BENZYLTHIAZOLES ET 2-BENZOYLTHIAZOLES PAR ACTION DE LA SILICE SUR LES 4-AMINO-3,4-DIHYDRO-2H-1,4-THIAZINES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 79: 1, 123 — 129

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034405

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034405>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

FORMATION DE 2H-1,4-THIAZINES, 2-BENZYLTHIAZOLES ET 2-BENZOYLTHIAZOLES PAR ACTION DE LA SILICE SUR LES 4-AMINO-3,4-DIHYDRO-2H-1,4-THIAZINES

R. BESBES, A. RELIQUET, F. RELIQUET et J. C. MESLIN

*Laboratoire de Synthèse Organique, U.A. C.N.R.S. 475, 2, rue de la
Houssinière, 44072 Nantes, Cedex, France*

(Received December 8, 1992; in final form January 12, 1993).

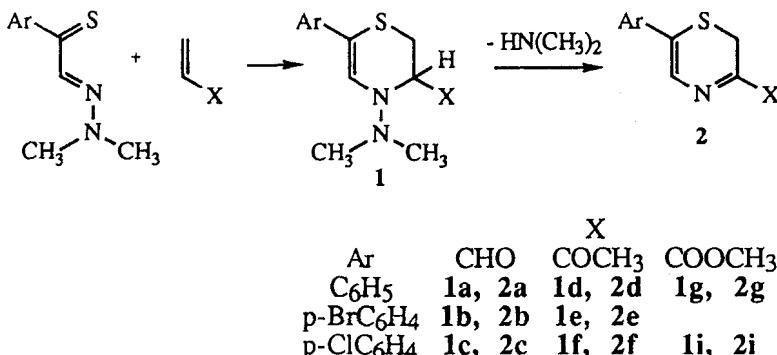
In the presence of silica, 4-dimethylamino-3,4-dihydro-2H-1,4-thiazines **1** afford 2H-1,4-thiazines **2** with good yields, 2-benzyl-4-methoxycarbonylthiazoles **3** or 2-aryl-4-methoxycarbonylthiazoles **4** depending on substituents bound to the thiazinic cycle and experimental conditions. As for 2H-1,4-thiazines **2**, they give rise to bithiazines by a duplication reaction.

Les 4-diméthylamino-3,4-dihydro-2H-1,4-thiazines **1**, traitées par la silice, permettent d'obtenir, en fonction des substituants présents sur le cycle thiazinique et des conditions expérimentales choisies, soit les 2H-1,4-thiazines **2** avec d'excellents rendements, soit les 2-benzyl-4-méthoxycarbonylthiazoles **3**, soit les 2-aryl-4-méthoxycarbonylthiazoles **4**. Les 2H-1,4-thiazines **2**, quant à elles, fournissent par une réaction de duplication les bithiazines **5**.

Key words: 2-(Dialkylhydrazone)thioacetophenones; 3,4-dihydro-2H-1,4-thiazines; 2H-1,4-thiazines; 2-benzyl-4-methoxycarbonylthiazoles; 2-aryl-4-methoxycarbonylthiazoles.

INTRODUCTION

Nous avons décrit récemment la synthèse de 4-diméthylamino-3,4-dihydro-2H-1,4-thiazines **1** à partir de 2-(dialkylhydrazone)thioacetophénones par des réactions de cycloaddition [4 + 2] de type Diels-Alder. Le cycloadduit obtenu peut ensuite expulser une molécule d'amine pour conduire aux 2H-1,4-thiazines **2**.¹



L'élimination de l'amine n'est pas systématique et dépend, en grande partie, de la nature du diénophile utilisé. Plus le groupement **X** est électroattracteur, plus

l'hydrogène en position 3 des composés **1** est acide et plus l'élimination est facile. Ainsi, si l'on utilise l'acroléine ($X = \text{CHO}$), les dihydrothiazines **1a–c** correspondantes sont trop instables pour pouvoir être isolées, l'amine s'élimine spontanément dans le milieu réactionnel et la réaction fournit directement les 3-formyl-2H-1,4-thiazines **2a–c** correspondantes. Avec la méthylvinylcétone ($X = \text{COCH}_3$), il devient possible d'isoler les dihydrothiazines **1d–f** qui sont ensuite partiellement converties en thiazines **2d–f** par simple chauffage sous pression réduite. Enfin, la condensation avec l'acrylate de méthyle fournit uniquement les dihydrothiazines **1g, i** stables. Dans ce travail, nous avons voulu explorer les possibilités de convertir les 3,4-dihydro-2H-1,4-thiazines **1** en 2H-1,4-thiazines **2** dans de bonnes conditions.

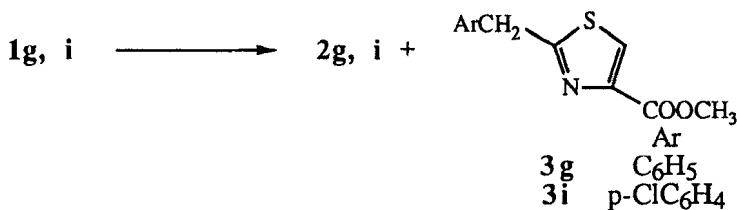
RESULTATS

Comme nous venons de le signaler, le passage de **1d–f** à **2d–f** peut être réalisé si l'on chauffe la dihydrothiazine vers 60°C sous pression réduite. Dans ces conditions, les rendements sont de l'ordre de 50%. Pour tenter d'améliorer ce résultat, nous nous sommes inspirés des travaux de Manfredini² qui obtient des γ -oxoacrylates à partir d' α -amino- β -cétoesters par élimination de pyrrolidine qui est retenue sur du gel de silice.



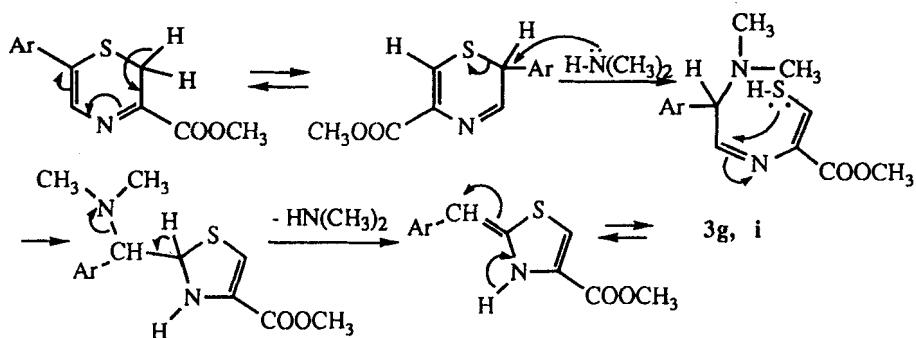
Ainsi, les composés **1d–f** sont mis en solution dans du dichlorométhane en présence de gel de silice et fournissent effectivement les 2H-1,4-thiazines **2d–f** avec des rendements voisins de 90%.

Si l'on veut reproduire ce procédé à partir des dihydrothiazines **1g, i** comportant un groupement méthoxycarbonyle en position 3, on n'observe pas de réaction. Par contre, si l'on utilise une quantité plus importante de silice préalablement activée (par chauffage 24 h à 150°C) dans du chloroforme à reflux,³ il se forme, à côté de la 2H-1,4-thiazine attendue une petite quantité de 2-benzyl-4-méthoxycarbonylthiazole **3**.



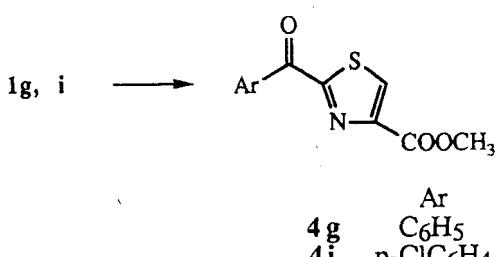
Pour expliquer la formation de ce thiazole, on peut invoquer une réattaque de l'amine sur un tautomère de la thiazine qui provoquerait une ouverture du cycle,

puis cyclisation en thiazoline par attaque de l'énethiol sur l'imine et élimination d'amine.

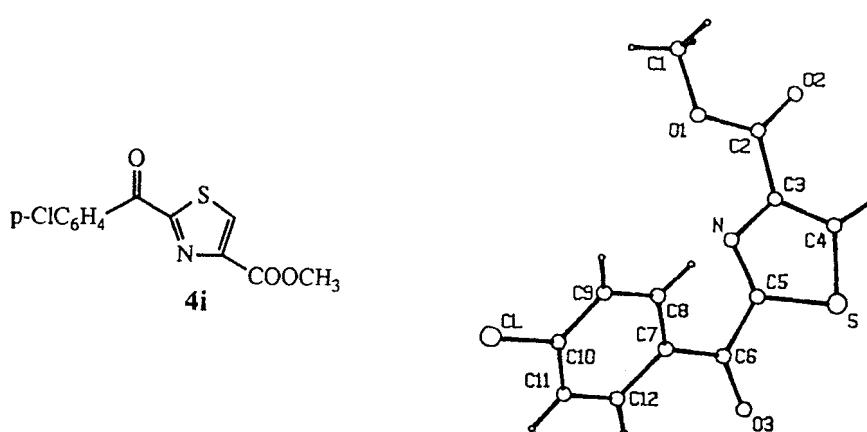


A l'appui de ce mécanisme, on peut remarquer en cours de réaction que l'apparition du benzylthiazole est postérieure à celle de la thiazine.

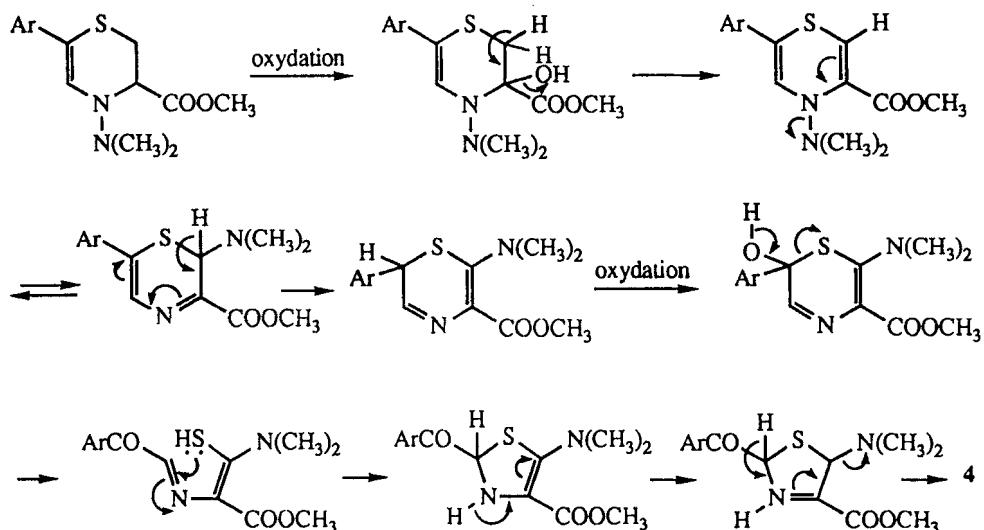
Dans des conditions encore plus drastiques, si l'on mélange les dihydrothiazines **1g, i** avec du gel de silice, sans solvant, on isole, après chauffage 24 h à 100°C, les 2-aryl-4-méthoxycarbonylthiazoles **4g, i**.



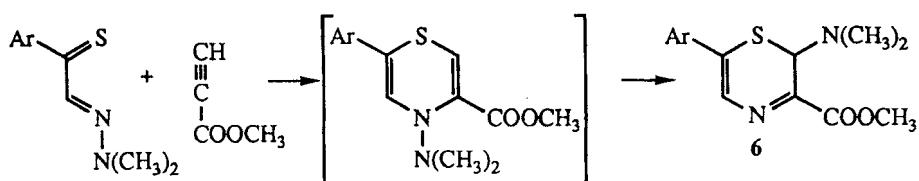
Ce résultat inattendu a été confirmé par une analyse cristallographique⁴ du composé **4i**.



La formation de ces composés **4** ne s'explique pas simplement. Il faut admettre une oxydation par l'oxygène de l'air qui affecterait la position 3 de la dihydrothiazine, puis, perte d'une molécule d'eau et migration sigmatropique du motif aminé vers la position 2. Une seconde oxydation du tautomère de la 2-aminothiazine obtenue^{5,6} provoquerait l'ouverture du cycle. On retrouverait alors un mécanisme comparable au précédent: cyclisation par attaque de l'ènethiol sur l'imine et élimination de l'amine.



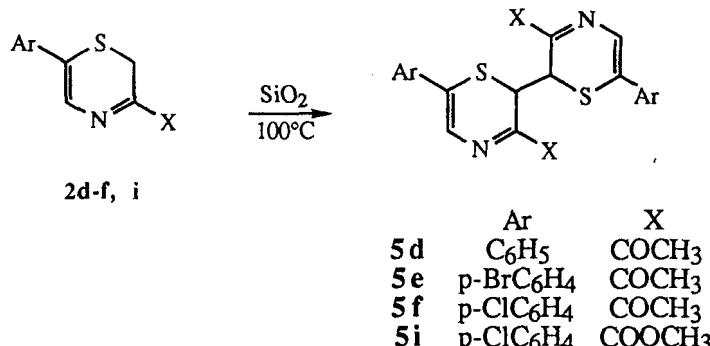
Ce mécanisme, bien qu'hypothétique, s'appuie d'une part sur les travaux de Stoodley⁷ qui montrent que l'oxydation de 3,4-dihydro-2H-1,4-thiazines comportant en position 3 des groupements électroattracteurs affecte cette position et, d'autre part, comme nous l'avons déjà signalé,⁸ il existe des cas où l'on observe effectivement une isomérisation de 4-amino-4H-1,4-thiazines en 2-amino-2H-1,4-thiazines. Ainsi, par action du propiolate de méthyle sur les 2-(dialkylhydrazino)thioacétophénones, n'isole t-on pas les 4-amino-4H-thiazines attendues, mais les 2-amino-2H-1,4-thiazines **6** isomères.



A partir de l'une de ces 2H-1,4-thiazines **6** ($\text{Ar} = \text{p-ClC}_6\text{H}_4$), nous avons vérifié que l'action de la silice, dans les mêmes conditions que précédemment, fournit bien le 2-benzoylthiazole **4i**.

Enfin, les aroylthiazoles **4** ne proviennent pas des 2-benzylthiazoles **3** et la ré-

action qui permet de les obtenir n'évolue pas par l'intermédiaire des 2H-1,4-thiazines **2**. En effet, traités par la silice, dans les mêmes conditions que les composés **1g, i**, les thiazoles **3** restent inchangés. Les thiazines **2** quant à elles, qui ne peuvent pas être obtenues à partir de **1g, i** par simple chauffage, conduisent par une réaction d'oxydation classique aux bisthiazines **5^{9,10}** qui sont obtenues sous la forme du mélange des deux diastéréoisomères.



CONCLUSION

L'action de la silice sur les 4-amino-6-aryl-3,4-dihydro-2H-1,4-thiazines comportant en position 3 un groupement X électroattracteur, peut emprunter plusieurs voies, en fonction soit de la nature de X, soit des conditions expérimentales. Si X est un acétyle, le traitement par la silice dans le dichlorométhane fournit, à la température ordinaire, les 2H-1,4-thiazines correspondantes avec d'excellents rendements. Par contre, si X est un groupement méthoxycarbonyle, l'action de la silice dans le chloroforme à reflux permet d'observer, à côté de la 2H-1,4-thiazine attendue, une réaction de contraction de cycle conduisant à un 2-benzylthiazole. Dans des conditions plus drastiques, en chauffant vers 100°C ces mêmes dihydrothiazines, mélangées à la silice sans solvant, on obtient, après oxydation, des 2-aryltiazoles. Enfin, nous avons montré que l'action de la silice sur les 2H-1,4-thiazines obtenues permet de les dupliquer en bisthiazines.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des différents produits a été confirmée par :

- Leurs spectres de RMN ¹H et ¹³C enregistrés sur un appareil JEOL FX-90Q (90 MHz), produit en solution dans CDCl₃ ou DMSO-D₆, le TMS servant de référence interne.
- Leurs spectres de masse effectués sur un appareil Hewlett Packard 5989 A à impact électronique (70 eV).
- Les points de fusion sont mesurés à l'aide d'un microscope Reichert et ne sont pas corrigés.
- Les chromatographies sont effectuées sur support de gel de silice Merck 60 (70–230 mesh).

3-Acetyl-2H-1,4-thiazines 2d-f. La 4-diméthylamino-3,4-dihydro-2H-1,4-thiazine **1d-f** (1 mmol) est dissoute dans du dichlorométhane (20 ml) contenant de la silice (0,4 g). Après 24 h d'agitation à la température ordinaire, la solution est filtrée, le solvant est évaporé, le résidu est repris par du dichlorométhane et chromatographié. Après élution par du dichlorométhane, les composés **2d-f** sont cristallisés dans un mélange éther de pétrole/éther diéthylique.

Composé 2d. F = 90°C; Rdt = 92%; RMN ¹H (CDCl₃) 2,57 (s, 3H, CH₃), 3,44 (s, 2H, CH₂S), 7,46 et 7,60 (2m, 5H, C₆H₅), 7,88 (s, 1H, =CH—N); RMN ¹³C 20,3 (q, CH₃), 25,2 (t, CH₂S), 129,0 et 130,0 (2d, CH_{arom}), 132,1 (d, =CHN), 133,4 (s, =C—S), 135,9 (s, C_{arom}), 142,9 (s, N=C=CO), 198,4 (s, CO); SDM C₁₂H₁₁NOS 217 (M⁺).

Composé 2e. F = 116°C; Rdt = 94%; RMN ¹H (CDCl₃) 2,56 (s, 3H, CH₃), 3,43 (s, 2H, CH₂S), 7,54 (s, 4H, p-BrC₆H₄), 7,85 (s, 1H, =CH—N); SDM C₁₂H₁₀⁷⁹BrNOS 295 (M⁺).

Composé 2f. F = 99°C; Rdt = 90%; RMN ¹H (CDCl₃) 2,55 (s, 3H, CH₃), 3,42 (s, 2H, CH₂S), 7,40 et 7,57 (2d, 4H, ΣJ = 8,6 Hz, p-ClC₆H₄), 7,85 (s, 1H, =CH—N); SDM C₁₂H₁₀³⁵CINOS 251 (M⁺).

3-Méthoxycarbonyl-2H-1,4-thiazines 2g, i et 2-benzyl-4-méthoxycarbonylthiazoles 3g, i. Une solution de 3,4-dihydro-2H-1,4-thiazine 1g ou 1i (5 mmol) dans du chloroforme anhydre (50 ml) contenant de la silice (7 g) préalablement chauffée 48 h à 150°C est portée à reflux pendant 36 h. La solution est filtrée, le solvant est évaporé, le résidu est repris par du dichlorométhane et chromatographié. Après élution par un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (19/1), les composés 2g, i sont cristallisés dans l'éther diéthylique. L'élution par un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (9/1) fournit les composés 3g, i qui sont cristallisés dans un mélange éther diéthylique/hexane.

Composé 2g. F = 127°C; Rdt = 14%; RMN ¹H (CDCl₃) 3,50 (s, 2H, CH₂S), 3,96 (s, 3H, CH₃), 7,45 et 7,60 (2m, 5H, C₆H₅), 7,90 (s, 1H, =CH—N); RMN ¹³C 22,90 (t, CH₂S), 53,28 (q, CH₃), 129,01, 129,14 et 130,12 (3d, CH_{arom}), 132,13 (d, =CHN), 132,59 (s, =C—S), 134,93 et 136,49 (2s, C_{arom} et C≡N), 164,21 (s, CO); SDM C₁₂H₁₁NO₂S 233 (M⁺).

Composé 2i. F = 130°C; Rdt = 32%; RMN ¹H (CDCl₃) 3,49 (s, 2H, CH₂S), 3,96 (s, 3H, CH₃), 7,41 et 7,56 (2d, 4H, ΣJ = 8,8 Hz, p-ClC₆H₄), 7,88 (s, 1H, =CH—N); RMN ¹³C 22,80 (t, CH₂S), 53,28 (q, CH₃), 129,17 et 130,15 (2d, CH_{arom}), 132,17 (d, =CHN), 131,16 et 133,37 (2s, =C—S et CCl), 135,84 et 136,30 (2s, C_{arom} et C≡N), 164,00 (s, CO); SDM C₁₂H₁₀³⁵CINO₂S 267 (M⁺).

Composé 3g. F = 63°C; Rdt = 11%; RMN ¹H (CDCl₃) 3,96 (s, 3H, CH₃), 4,36 (s, 2H, CH₂), 7,29 (s, 5H, C₆H₅), 8,08 (s, 1H, CH); RMN ¹³C 39,82 (t, CH₂), 52,37 (q, CH₃), 128,04 (d, CH—S), 127,45 et 129,08 (2d, CH_{arom}), 137,21 (s, N=C=CO), 146,51 et 161,93 (2s, N=C=S et C_{arom}), 171,89 (s, CO); SDM C₁₂H₁₁NO₂S 233 (M⁺).

Composé 3i. F = 81°C; Rdt = 4%; RMN ¹H (CDCl₃) 3,96 (s, 3H, CH₃), 4,40 (s, 2H, CH₂), 7,32 (s, 4H, p-ClC₆H₄), 8,08 (s, 1H, CH); RMN ¹³C 39,20 (t, CH₂), 52,50 (q, CH₃), 128,10 (d, CH—S), 129,21 et 130,48 (2d, CH_{arom}), 131,87 (s, CCl), 135,71 (s, N=C=CO), 146,54 et 161,40 (2s, N=C=S et C_{arom}), 173,89 (s, CO); SDM C₁₂H₁₀³⁵CINO₂S 267 (M⁺).

2-Aroyl-4-méthoxycarbonylthiazoles 4g, i. A partir de 1g, i. La 3,4-dihydro-2H-1,4-thiazine 1g ou 1i (1 mmol) est dissoute dans du dichlorométhane (10 ml) contenant de la silice (300 mg). Après 2 h d'agitation à la température ordinaire, le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est chauffé 20 h à 100°C. Après refroidissement, le milieu réactionnel est repris par du dichlorométhane. La silice est éliminée par filtration et la solution est chromatographiée. Après élution par du dichlorométhane, les composés 4 sont cristallisés dans un mélange éther diéthylique/hexane.

4i à partir de 6. La 2-diméthylamino-3-méthoxycarbonyl-6-p-chlorophénol-2H-1,4-thiazine 6⁸ est traitée dans les mêmes conditions que les composés 1g, i. Après chromatographie, le composé 4i est cristallisé dans un mélange éther diéthylique/hexane.

Composé 4g. F = 94°C; Rdt = 27%; RMN ¹H (CDCl₃) 3,99 (s, 3H, CH₃), 7,58 et 8,52 (2m, 5H, C₆H₅), 8,50 (s, 1H, CH—S); RMN ¹³C 52,57 (q, CH₃), 128,68, 131,35 et 134,15 (3d, CH_{arom}), 133,24 (d, CH—S), 134,41 (s, N=C=CO), 148,46 et 161,48 (2s, N=C=S et C_{arom}), 168,31 (s, COOCH₃), 183,47 (s, COAr); SDM C₁₂H₉NO₃S 247 (M⁺).

Composé 4i. F = 112°C; Rdt = 31% (à partir de 1i), 52 (à partir de 6); RMN ¹H (CDCl₃) 3,80 (s, 3H, CH₃), 7,53 et 8,55 (2d, 4H, ΣJ = 8,7 Hz, p-ClC₆H₄), 8,50 (s, 1H, CH—S); RMN ¹³C 52,63 (q, CH₃), 129,04 et 132,75 (2d, CH_{arom}), 133,44 (d, CH—S), 133,80 (s, N=C=CO), 140,95 (s, CCl), 148,53 et 161,34 (2s, N=C=S et C_{arom}) 167,85 (s, COOCH₃), 182,13 (s, COAr); SDM C₁₂H₈³⁵CINO₃S 281 (M⁺).

Bisthiazines 5d-f, i. La 2H-1,4-thiazine 2d, e, f ou i (1 mmol) est dissoute dans du dichlorométhane (10 ml) contenant de la silice (400 mg). Après 2 h d'agitation à la température ordinaire, le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est chauffé 5 h à 100°C. Après refroidissement, le milieu réactionnel est

repris par du dichlorométhane. La silice est éliminée par filtration et la solution est chromatographiée. Après élution par du dichlorométhane, une première fraction fournit un diastéréoisomère pur (noté α), qui est précipité par addition d'éther diéthylique. Une seconde fraction contient le mélange des deux diastéréoisomères (α et β) qu'il n'a pas été possible de résoudre. Pour les composés **5e** et **5f**, il a été possible d'identifier les signaux RMN ^1H de l'isomère β dans le spectre du mélange $\alpha + \beta$, par comparaison avec le spectre de l'isomère α isolé pur.

Composé 5d. Rdt ($\alpha + \beta$) = 30%; Isomère α : F = 220°C; RMN ^1H (CDCl₃) 2,67 (s, 6H, CH₃), 4,79 (s, 2H, CH—S), 7,50 (s, 10H, C₆H₅), 8,00 (s, 2H, =CH—N); RMN ^{13}C 24,90 (d, CH—S), 26,54 (q, CH₃), 128,95, 129,21 et 130,18 (3d, CH_{arom}), 131,16 (d, =CH—N), 134,93 (s, C_{arom}), 142,99 (s, N—CCO), 197,97 (s, CO); SDM C₂₄H₂₀N₂O₂S₂ 432 (M⁺), C₁₂H₁₀NOS 216 (1/2 M⁺).

Composé 5e. Rdt ($\alpha + \beta$) = 31%; Isomère α : F = 222°C; RMN ^1H (CDCl₃) 2,65 (s, 6H, CH₃), 4,74 (s, 2H, CH—S), 7,40 et 7,61 (2d, 8H, $\Sigma J = 8,6$ Hz, p-BrC₆H₄), 8,00 (s, 2H, =CH—N); SDM C₂₄H₁₈⁷⁹Br₂N₂O₂S₂ 588 (M⁺), C₁₂H₉⁷⁹BrNOS 294 (1/2 M⁺). Isomère β RMN ^1H (CDCl₃) 2,44 (s, 6H, CH₃), 4,59 (s, 2H, CH—S), 7,63 (s, 8H, p-BrC₆H₄), 8,03 (s, 2H, =CH—N).

Composé 5f. Rdt ($\alpha + \beta$) = 38%; Isomère α : F = 224°C; RMN ^1H (CDCl₃) 2,65 (s, 6H, CH₃), 4,75 (s, 2H, CH—S), 7,45 (s, 8H, p-ClC₆H₄), 8,00 (s, 2H, =CH—N); SDM C₂₄H₁₈³⁵Cl₂N₂O₂S₂ 500 (M⁺), C₁₂H₉³⁵ClNOS 250 (1/2 M⁺). Isomère β RMN ^1H (CDCl₃) 2,43 (s, 6H, CH₃), 4,60 (s, 2H, CH—S), 7,49 et 7,70 (2d, 8H, $\Sigma J = 8,5$ Hz, p-ClC₆H₄), 8,03 (s, 2H, =CH—N).

Composé 5i. Rdt ($\alpha + \beta$) = 32%; Isomère α : F = 251°C; RMN ^1H (CDCl₃) 3,90 (s, 6H, CH₃), 4,70 (s, 2H, CH—S), 7,50 (s, 8H, p-ClC₆H₄), 8,10 (s, 2H, =CH—N); SDM C₂₄H₁₈³⁵Cl₂N₂O₄S₂ 532 (M⁺), C₁₂H₉³⁵ClNO₂S 266 (1/2 M⁺).

REFERENCES ET NOTES

1. A. Reliquet, R. Besbes, F. Reliquet et J. C. Meslin, *Synthesis*, **7**, 543–546 (1991).
2. S. Manfredini, D. Simoni, V. Zanirato et A. Casolari, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3997 (1988).
3. A. Barco, S. Benetti, G. P. Pollini, P. G. Baraldi, M. Guarneri, D. Simoni et C. Gandolfi, *J. Org. Chem.*, **46**, 4518, (1981).
4. **2-p-Chlorobenzoyl-4-méthoxycarbonylthiazole 4i: DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES:** C₁₂H₈ClNO₃S, M = 281,7, triclinique, groupe d'espace P $\bar{1}$ (No 2), a = 9,735 (3), b = 11,000 (3), c = 13,210 (3) Å, $\alpha = 110,18$ (2), $\beta = 107,71$ (2), $\gamma = 91,19$ (2) $^\circ$, $u = 1252,3$ Å³, Z = 4, D_{calc} = 1,49 gcm⁻³, F(000) = 288, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71069$ Å, $\mu = 4,6$ cm⁻¹. L'étude a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS CAD4, les paramètres de la maille ont été déterminés et affinés à partir d'un ensemble de 25 réflexions pour un angle $7 < \Theta < 10^\circ$. Echantillon taillé à 0,4 × 0,15 × 0,1 mm, balayage $\Theta - 2\Theta$, $\Delta\Theta = (0,8 + 0,35 \tan \Theta)$, vitesse de balayage maximum 60 s, 4397 réflexions pour $2 < \Theta < 25^\circ$. Domaine analysé h (0 → 11), k (−13 → 13), l (−15 → 15) 3091 réflexions indépendantes avec $|F^2| > 2\sigma(F^2)$, $\sigma(F^2) = \{\sigma^2(I) + (0,04I)^{21/2}\}/Lp$, deux réflexions standard contrôlées toutes les heures montrent moins de 1% de variation. La structure a été résolue à l'aide des méthodes directes utilisant SHELX-86', affinement par matrice complète en mode isotrope puis en mode anisotrope. A ce stade, les atomes d'hydrogène sont localisés par une différence de Fourier; $w = 1/2\sigma^2(F)$, $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$ minimisé, $R = 0,047$, $Rw = 0,060$, $S = 1,8$ 389 variables, 3091 observations, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,03$, $(\Delta p)_{\text{max, min}} = +0,29$, $-0,40$ eÅ⁻³. Nous remercions le Professeur P. Hitchcock de l'Université du Sussex pour cette analyse cristallographique.
5. F. M. Moracci, M. Cardellini, F. Liberatori, P. Marchini, G. Liso et U. Gulini, *Int. J. Sulfur Chem.*, Part B, **8**, 341, (1973).
6. A. Takamizawa, Y. Sato, S. Tanaka et H. Itoh, *Tetrahedron Lett.*, 3599, (1964); *Chem. Pharm. Bull.*, **14**, 407, (1966).
7. I. Mc. Millan et R. J. Stoddley, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky et A. J. Boulton, Academic Press, New York, San Francisco, London, **24**, p. 327, (1979).
8. A. Reliquet, R. Besbes, F. Reliquet et J. C. Meslin, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, accepté à paraître.
9. A. G. Baxter et R. J. Stoddley, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky et A. J. Boulton, Academic Press, New York, San Francisco, London, **24**, p. 299, (1979).
10. D. Sica, C. Santacroce et G. Prota, *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 1143, (1970).