

This article was downloaded by:

On: 28 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>

2-HYDRAZONOPHENYLTHIOACETAMIDES, INTERMEDIAIRES DE LA SYNTHÈSE DE SELS DE THIADIAZOLIUM ET DE THIADIAZOLINES

Marie José Gil[†]; Alain Reliquet[‡]; Françoise Reliquet[‡]; Jean Claude Meslin^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, U.A. C.N.R.S. 475, Nantes Cedex, France

To cite this Article Gil, Marie José, Reliquet, Alain, Reliquet, Françoise and Meslin, Jean Claude (1996) '2-HYDRAZONOPHENYLTHIOACETAMIDES, INTERMEDIAIRES DE LA SYNTHÈSE DE SELS DE THIADIAZOLIUM ET DE THIADIAZOLINES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 117: 1, 89 – 99

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608038776

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608038776>

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.

2-HYDRAZONOPHENYLTHIOACETAMIDES, INTERMEDIAIRES DE LA SYNTHESE DE SELS DE THIADIAZOLIUM ET DE THIADIAZOLINES

MARIE JOSÉ GIL, ALAIN RELIQUET, FRANÇOISE RELIQUET
et JEAN CLAUDE MESLIN*

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

(Received 5 March 1996; In final form 21 May 1996)

2-Hydrazonophenylthioacetamides are obtained in three steps from methylbenzoylformate. First, stereochemical problems relating to the structure of these heteroatomic chains are discussed, then reactions allowing their conversion into 1,2,3-thiadiazolium salts and 5-imino- Δ^3 -1,2,3-thiadiazolines are described.

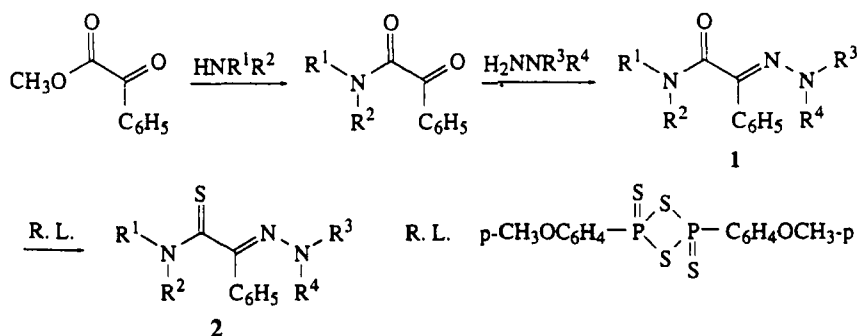
Les 2-hydrazonophénylthioacétamides sont obtenus en trois étapes à partir du benzoylformiate de méthyle. Après avoir discuté des problèmes stéréochimiques posés par la structure de ces enchaînements, nous décrivons les réactions qui permettent de les transformer en sels de 1,2,3-thiadiazolium et en 5-imino- Δ^3 -1,2,3-thiadiazolines.

Keywords: 2-hydrazonophenylthioacetamides; 5-amino-1,2,3-thiadiazolium salts; 5-imino- Δ^3 -thiadiazolines.

INTRODUCTION

Nous avons récemment décrit les 2-hydrazonophénylthioacétamides (2,4-diamino-3-phényl-1-thia-4-azabutadiènes) qui sont des composés comportant un enchaînement hétérodiénique soufré et azoté original^{1,2}. Ces composés sont obtenus en trois étapes à partir du benzoylformiate de méthyle qui est transformé en benzoylformamides par action des alkylamines. Ces derniers réagissent ensuite avec les hydrazines pour conduire aux 2-hydrazonophénylthioacétamides **1**. Enfin, l'action du réactif de Lawesson les convertit en 2-hydrazonophénylthioacétamides **2**.

*Corresponding author.



Nous présenterons ici de nouveaux composés appartenant à cette famille et discuterons des problèmes posés quant à la stéréochimie de ces molécules. Nous décrirons ensuite les réactions qui permettent d'obtenir soit des sels de 1,2,3-thiadiazolium soit des 5-imino- Δ^3 -1,2,3-thiadiazolines. Les propriétés de ces hétérocycles sont peu décrites. Les rares références concernent les 1,2,3-thiadiazoles qui peuvent être métalés puis substitués par des réactifs électrophiles³ ou qui génèrent les thiocétènes par pyrolyse^{4,5}, thermolyse⁶ ou réarrangement de type Wolff⁷⁻¹¹.

RESULTATS

Les nouveaux 2-hydrazonophénylacétamides **1** (et thioacétamides **2**) préparés, ainsi que ceux déjà décrits qui seront utilisés, sont rassemblés dans le tableau suivant:

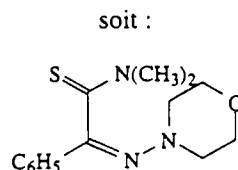
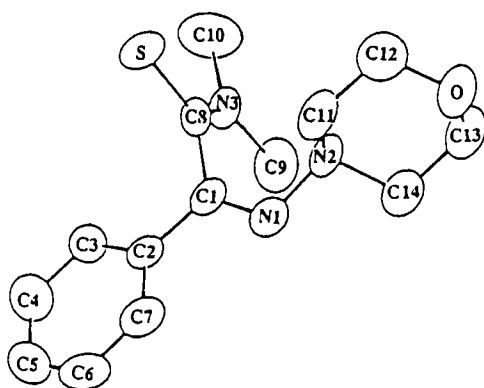
TABLEAU I Les nouveaux 2-hydrazonophénylacétamides **1** et thioacétamides **2** préparés

	<i>1a-2a</i>	<i>1b-2b</i>	<i>1c-2c</i>	<i>1d-2d</i>	<i>1e-2e</i>	<i>1f-2f</i>
R ¹ R ² N	CH ₃ NH	CH ₃ NH	CH ₃ NH	CH ₃ NH	CH ₃ NH	CH ₃ CH ₂ NH
R ³ R ⁴ N	CH ₃ NH		C ₆ H ₅ NH	p-ClC ₆ H ₄ NH	p-CH ₃ C ₆ H ₄ NH	C ₆ H ₅ NH
	1g-2g¹	1h-2h^{1,2}	1i-2i²	1j-2j	1k-2k¹	
R ¹ R ² N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ CHNH		
R ³ R ⁴ N	CH ₃ NH		C ₆ H ₅ NH	C ₆ H ₅ NH	CH ₃ NH	

Les composés **2b**, **1d-2d**, **1e-2e** se présentent sous deux formes isomères séparables par chromatographie. Nous avons noté F_1 l'isomère élué le plus rapidement. Les déplacements chimiques RMN ^1H et ^{13}C sont différents mais, laissés en solution plusieurs heures dans le chloroforme, chaque isomère redonne le mélange parent.

La structure de ces isomères n'est pas simple à élucider. Nous avons enregistré les spectres IR des deux fractions F_1 et F_2 de **2b** en solution dans le tétrachlorure de carbone, à des concentrations faibles, dans la zone d'absorption de la liaison NH. L'isomère F_1 présente une vibration d'élongation N-H à 3354 cm^{-1} , alors que le spectre de F_2 montre deux bandes à 3385 et 3412 cm^{-1} . Nous en avons conclu que l'hydrogène porté par l'azote de F_1 est chélaté, ce qui impose pour cet isomère la configuration syn des substituants de la double liaison C = N. Les deux bandes de F_2 correspondraient à deux NH non chélatés. Dans ce cas, nous n'avons aucune certitude sur la géométrie de l'isomère correspondant.

Pour tenter de lever cette ambiguïté, nous avons effectué l'analyse par rayons X du composé **2h**, homologue de **2b** qui comporte un groupement diméthylamino, pour lequel il n'est plus question d'envisager de chélation et qui n'existe que sous une forme. Ce composé se présente sous la forme suivante:



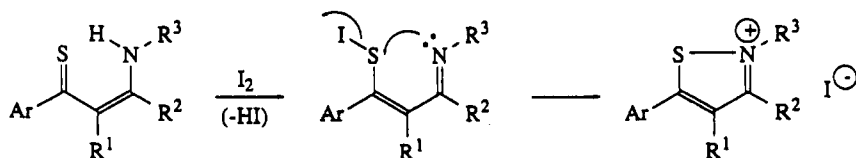
Les 2-hydrazonophénylthioacétamides seraient donc dans une configuration syn, qu'une chélation soit possible ou non. L'existence d'isomères serait due à différentes conformations soit autour de la liaison SC-N, soit autour de la liaison SC-C. Pour terminer cette analyse stéréochimique sommaire, on peut encore préciser que les deux isomères ont toujours eu strictement le même comportement dans toutes les réactions dans lesquelles ils ont été engagés.

L'exploration des propriétés chimiques de ces composés est menée en les comparant avec d'autres hétérodiènes étudiés antérieurement: les vinylogues de

thioamides (4-amino-1-thiabutadiènes: $\text{Ar-CS-CH=CH-NRR}'$) et les N' -thioacylformamidines (4-amino-1-thia-3-azabutadiènes: $\text{Ar-CS-N=CH-NRR}'$).

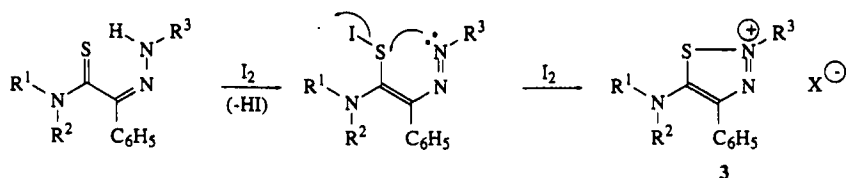
En particulier, D. M. Mc Kinnon et E. A. Roback ont montré que les vinyloques de thioamides monosubstitués à l'azote réagissent avec l'iode pour donner des sels d'isothiazolium¹²:

Les 2-hydrazonophénylthioacétamides **2** dérivant d'hydrazines N -monosubstituées ($\text{R}^4 = \text{H}$) possèdent le même type de réactivité et conduisent aux sels de



1,2,3-thiadiazolium **3**. Une solution éthanolique saturée d'iode est ajoutée goutte à goutte au composé **2** en suspension dans de l'éthanol. L'addition est poussée jusqu'à coloration du milieu par l'iode en excès. Une addition d'éther diéthylique provoque alors la précipitation du sel de thiadiazolium qui est isolé sous la forme de son triiodure. Le triiodure dérivant de **2e** n'a pas pu être correctement cristallisé. Le sel **3b** correspondant a pu être isolé sous forme de perchlorate par action de l'acide perchlorique sur la 5-imino- Δ^3 -thiadiazoline **4d** préparée plus loin.

Traité en milieu éthanolique par la triéthylamine, le composé **3a** qui porte en position 5 un motif aminé monosubstitué perd facilement une molécule d'acide



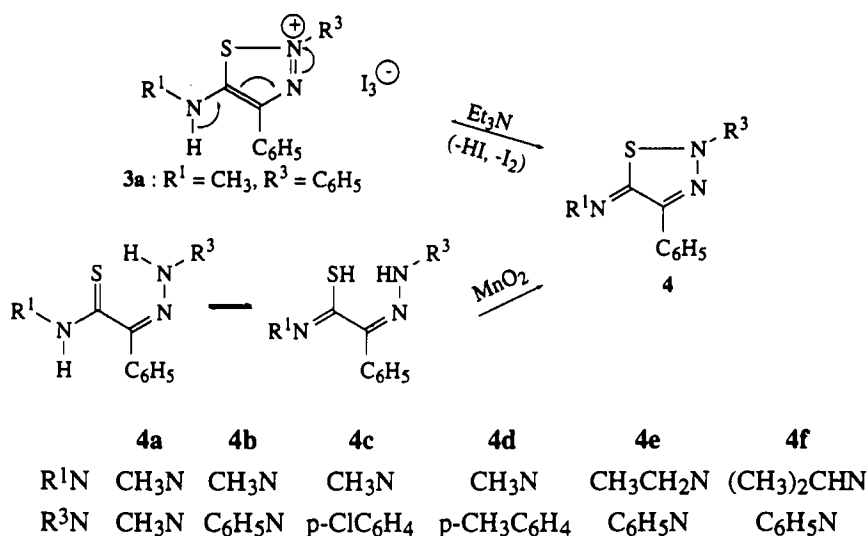
	3a	3b	3c	3d	3e
$\text{R}^1\text{R}^2\text{N}$	CH_3NH	CH_3NH	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	
R^3N	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3N	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	CH_3N
X^-	I_3^-	ClO_4^-	I_3^-	I_3^-	I_3^-

iodhydrique et une molécule d'iode pour conduire à la 5-imino- Δ^3 -thiadiazoline **4b** correspondante.

D'une façon plus générale, ces thiadiazolines **4** sont accessibles par une autre voie, en oxydant directement les 2-hydrazonophénylthioacétamides **2** compor-

tant deux atomes d'azote monosubstitués par un oxydant doux comme le dioxyde de manganèse.

CONCLUSION



Les 2-hydrazonophénylthioacétamides dont nous décrivons la préparation en trois étapes à partir du benzoylformiate de méthyle conduisent, par action de l'iode, aux sels de 5-amino-1,2,3-thiadiazolium et, quand la substitution des atomes d'azote le permet, aux 5-imino- Δ^3 -thiadiazolines. Ce mode d'accès au système thiadiazolique diffère notablement des méthodes décrites qui procèdent essentiellement, soit par action du diazométhane sur les isothiocyanates¹³⁻¹⁶, soit par modification d'autres hétérocycles comme les oxadiazoles¹⁷, les triazoles¹⁸ ou les isothiazoles¹⁹. Nous pouvons signaler enfin que les réactions qui ont été menées à partir des 2-hydrazonophénylthioacétamides ne peuvent pas être réalisées si l'on utilise leurs homologues oxygénés.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des différents produits a été confirmée par:

- Leurs spectres de RMN ^1H et ^{13}C enregistrés sur un appareil JEOL FX-90Q (90MHz) ou un appareil BRUCKER AC 200 (200MHz), produit en solution dans CDCl_3 (sauf indication contraire) 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).

2-Hydrazonophénylacétamides 1. L'hydrazine ($3 \cdot 10^{-2}$ mol) (ou son chlorhydrate (10^{-2} mol) pour **1d**) est ajoutée à une solution éthanolique (20 mL) de benzoylformamide (10^{-2} mol) et d'acide acétique ($4 \cdot 10^{-2}$ mol) (ou d'acétate de sodium (10^{-2} mol) pour **1d**). Après 24 h d'agitation à la température ordinaire pour **1f**, 7 h à reflux pour **1j** ou 24 h à reflux pour **1a–e**, le solvant est évaporé. Le résidu est repris par de l'acétate d'éthyle, lavé par de la saumure et séché sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par du dichlorométhane et chromatographié. Après élution par du dichlorométhane (pour **1f** et **1j**) ou par des mélanges dichlorométhane/acétate d'éthyle (19/1 pour **1a** et **1c**, 9/1 pour **1b**, F_1 de **1d** et F_1 de **1e** ou 2/1 pour F_2 de **1d** et F_2 de **1e**), les composés **1a,b,d–f,j** sont cristallisés dans l'éther diéthylique, cristaux jaunes. **1c** est isolé sous la forme d'une huile jaune.

Composé 1a: $F = 123^\circ\text{C}$; Rdt = 84%; RMN ^1H 2,90 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3NHCO), 3,02 (d, 3H, $J = 4,3$ Hz, CH_3NHN), 5,80 (s.e., 1H, CH_3NHN), 6,93 (s.e., 1H, CH_3NHCO), 7,25 à 7,45 (m, 5H, C_6H_5); RMN ^{13}C 25,7 (q, CH_3NC), 37,4 (q, CH_3NN), 128,6, 128,7, 129,0 (3d, CH_{arom}), 129,8 (s, C_{arom}), 135,7 (s, $\text{C}=\text{N}$), 164,9 (s, $\text{C}=\text{O}$); SDM $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ 191 (M^+).

Composé 1b: $F = 154^\circ\text{C}$; Rdt = 85%; RMN ^1H 2,89 (d, 3H, $J = 5,1$ Hz, CH_3), 2,89 à 3,06 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{N}$), 3,52 à 3,69 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 7,11 (s.e., 1H, NH), 7,36 (s, 5H, C_6H_5); RMN ^{13}C 26,1 (q, CH_3N), 54,4 (t, $2\text{CH}_2\text{N}$), 66,1 (t, $2\text{CH}_2\text{O}$), 128,1, 128,8, 128,9 (3d, CH_{arom}), 133,5 (s, C_{arom}), 143,8 (s, $\text{C}=\text{N}$), 165,1 (s, $\text{C}=\text{O}$); SDM $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ 247 (M^+).

Composé 1c: $R_f = 0,50$ (CH_2Cl_2); Rdt = 83%; RMN ^1H 2,88 (d, 3H, $J = 4,9$ Hz, CH_3), 5,89 (s.e., 1H, CH_3NH), 6,90 à 7,43 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 10,76 (s.e., 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$); RMN ^{13}C 25,7 (q, CH_3N), 113,4, 121,2, 128,2, 128,4, 128,6, 129,1 (6d, CH_{arom}), 131,1, 136,4 (2s, C_{arom}), 143,6 (s, $\text{C}=\text{N}$), 164,7 (s, $\text{C}=\text{O}$); SDM $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ 253 (M^+).

Composé 1d: Rdt (global) = 81%

F_1 , $F = 151^\circ\text{C}$; RMN ^1H 2,89 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3), 5,90 (s.e., 1H, CH_3NH), 7,12 et 7,23 (2d, 4H, $J = 9,2$ Hz, C_6H_4), 7,40 à 7,51 (m, 5H, C_6H_5), 10,74 (s.e., 1H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}$); RMN ^{13}C 26,0 (q, CH_3N), 114,7, 128,6, 128,7, 128,9, 129,2 (5d, CH_{arom}), 126,0, 131,6, 136,4 (3s, C_{arom}), 142,4 (s, $\text{C}=\text{N}$), 164,9 (s, $\text{C}=\text{O}$).

F_2 , $F = 174^\circ\text{C}$; RMN ^1H 2,98 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3), 6,97 et 7,22 (2d, 4H, $J = 9,2$ Hz, C_6H_4), 7,26 à 7,58 (m, 5H, C_6H_5), 7,91 (s.e., 1H, CH_3NH); RMN ^{13}C 26,3 (q, CH_3N), 114,8, 129,0, 129,1, 129,2, 129,6 (5d, CH_{arom}), 126,2, 128,8, 138,1 (3s, C_{arom}), 141,6 (s, $\text{C}=\text{N}$), 164,6 (s, $\text{C}=\text{O}$).

SDM $\text{C}_{15}\text{H}_{14}^{35}\text{ClN}_3\text{O}$ 287 (M^+).

Composé **1e**: Rdt (global) = 77%

F_1 , $F = 106^\circ\text{C}$; RMN ^1H 2,28 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2,88 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3N), 5,85 (s.e., 1H, CH_3NH), 7,09 (s, 4H, C_6H_4), 7,35 à 7,54 (m, 5H, C_6H_5), 10,79 (s.e., 1H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$); RMN ^{13}C 20,7 (q, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 25,8 (q, CH_3N), 113,6, 128,2, 128,7, 128,8, 129,7 (5d, CH_{arom}), 130,3, 130,8, 136,9 (3s, C_{arom}), 141,5 (s, $\text{C}=\text{N}$), 165,1 (s, $\text{C}=\text{O}$).

F_2 , $F = 122^\circ\text{C}$; RMN ^1H 2,28 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2,97 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3N), 7,04 (s, 4H, C_6H_4), 7,08 (s.e., 1H, CH_3NH), 7,04 à 7,30 (m, 5H, C_6H_5), 7,88 (s.e., 1H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$); SDM $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ 267 (M^+).

Composé **1f**: $F = 90^\circ\text{C}$; Rdt = 75%; RMN ^1H 1,17 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz, CH_3), 3,39 (q.d., 2H, $J = 5,8$ Hz et $J = 7,2$ Hz, CH_2), 5,89 (s.e., 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$), 6,88 à 7,59 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 10,79 (s.e., 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$); RMN ^{13}C 14,7 (q, CH_3), 34,2 (t, CH_2N), 113,7, 121,5, 128,4, 128,7, 128,9, 129,3 (6d, CH_{arom}), 131,1, 136,8 (2s, C_{arom}), 143,8 (s, $\text{C}=\text{N}$), 164,2 (s, $\text{C}=\text{O}$); SDM $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ 267 (M^+).

Composé **1j**: $F = 98^\circ\text{C}$; Rdt = 64%; RMN ^1H 1,18 (d, 6H, $J = 6,6$ Hz, 2CH_3), 4,20 (h.d., 1H, $J = 6,6$ Hz et $J = 8,1$ Hz, CH), 5,72 (d, 1H, $J = 8,1$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}$), 6,91 à 7,64 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 10,84 (s.e., 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$); RMN ^{13}C 22,5 (q, $(\text{CH}_3)_2$), 41,4 (d, CH), 113,6, 121,4, 128,3, 128,6, 128,9, 129,2 (6d, CH_{arom}), 131,2, 136,8 (2s, C_{arom}), 143,8 (s, $\text{C}=\text{N}$), 163,5 (s, $\text{C}=\text{O}$); SDM $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ 281 (M^+).

2-Hydrazonophénylthioacétamides 2. Le réactif de Lawesson ($2,6 \cdot 10^{-3}$ mol) est ajouté à une solution de 2-hydrazonophénylacétamide **1** ($4 \cdot 10^{-3}$ mol) dans du benzène anhydre (5 mL), sous atmosphère d'azote. Après 5 h à reflux pour **2a,c**, 18 h pour **2 b,d-f,j**, le solvant est évaporé, le résidu est repris par du dichlorométhane et chromatographié. Après élution par du dichlorométhane (pour **2c**, F_1 de **2d**, F_1 de **2e** et **2f,j**) ou par un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle(19/1) pour **2a,b**, F_2 de **2d** et F_2 de **2e**, les composés **2** sont cristallisés dans l'éther diéthylique, cristaux jaunes.

Composé **2a**: $F = 181^\circ\text{C}$; Rdt = 70%; RMN ^1H 3,01 (s, 3H, NNHCH_3), 3,22 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3NHCS), 5,48 (s.e., 1H, NNHCH_3), 7,13 à 7,18 et 7,36 à 7,43 (2m, 5H, C_6H_5), 8,83 (s.e., 1H, CH_3NHCS); RMN ^{13}C 31,5 (q, CH_3NC), 37,1 (q, CH_3NN), 128,1, 128,2, 128,9 (3d, CH_{arom}), 131,5 (s, C_{arom}), 138,4 (s, $\text{C}=\text{N}$), 190,9 (s, $\text{C}=\text{S}$); SDM $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ 207 (M^+).

Composé **2b**: Rdt (global) = 67%

F_1 , $F = 106^\circ\text{C}$; RMN ^1H 2,79 à 2,97 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{N}$), 3,26 (d, 3H, $J = 5,1$ Hz, CH_3), 3,47 à 3,66 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 7,32 (s, 5H, C_6H_5), 8,99 (s.e., 1H, NH); RMN ^{13}C 32,5 (q, CH_3N), 54,3 (t, $2\text{CH}_2\text{N}$), 66,0 (t, $2\text{CH}_2\text{O}$), 127,7, 128,6, 129,3 (3d, CH_{arom}), 135,5 (s, C_{arom}), 145,3 (s, $\text{C}=\text{N}$), 192,8 (s, $\text{C}=\text{S}$).

F_2 , $F = 65^\circ\text{C}$; RMN ^1H 3,01 à 3,15 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{N}$), 3,30 (d, 3H, $J = 5,1$ Hz, CH_3), 3,69 à 3,82 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 7,15 à 7,40 (m, 5H, C_6H_5), 7,70 (s.e., 1H, NH); SDM $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$ 263 (M^+).

Composé 2c: $F = 134^\circ\text{C}$; Rdt = 81%; RMN ^1H , 3,35 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3), 6,92 à 7,62 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 8,94 (s.e., 1H, CH_3NH), 11,20 (s.e., 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$); RMN ^{13}C 32,5 (q, CH_3N), 113,8, 122,0, 127,0, 129,1, 129,4, 129,5 (6d, CH_{arom}), 131,2, 140,7, (2s, C_{arom}), 142,6 (s, $\text{C}=\text{N}$), 191,5 (s, $\text{C}=\text{S}$); SDM $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ 269 (M^+).

Composé 2d: Rdt (global) = 88%

F_1 , $F = 147^\circ\text{C}$; RMN ^1H 3,21 (d, 3H, $J = 4,9$ Hz, CH_3), 7,10 et 7,22 (2d, 4H, $J = 9,0$ Hz, C_6H_4), 7,32 à 7,62 (m, 5H, C_6H_5), 10,99 (s.e., 1H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}$); RMN ^{13}C ($\text{DMSO } D_6$) 32,5 (q, CH_3N), 115,8, 128,3, 128,4, 128,5, 129,4 (5d, CH_{arom}), 124,1, 132,5, 141,3 (3s, C_{arom}), 143,1 (s, $\text{C}=\text{N}$), 191,6 (s, $\text{C}=\text{S}$).

F_2 , $F = 204^\circ\text{C}$; RMN ^1H 3,35 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3), 6,97 et 7,23 (2d, 4H, $J = 9,0$ Hz, C_6H_4), 7,25 à 7,52 (m, 5H, C_6H_5), 8,89 (s.e., 1H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}$); SDM $\text{C}_{15}\text{H}_{14}^{35}\text{ClN}_3\text{S}$ 303 (M^+).

Composé 2e: Rdt (global) = 82%

F_1 , $F = 141^\circ\text{C}$; RMN ^1H 2,28 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 3,22 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3NH), 6,92 et 7,37 (2d, 4H, $J = 8,2$ Hz, C_6H_4), 7,09 à 7,60 (m, 5H, C_6H_5), 11,27 (s.e., 1H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$); RMN ^{13}C 20,7 (q, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 32,5 (q, CH_3N), 113,8, 129,1, 129,4, 129,5, 129,9 (5d, CH_{arom}), 131,4, 131,5, 140,3 (3s, C_{arom}), 140,5 (s, $\text{C}=\text{N}$), 191,6 (s, $\text{C}=\text{S}$).

F_2 , $F = 173^\circ\text{C}$; RMN ^1H 2,28 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 3,36 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_3NH), 6,93 et 7,07 (2d, 4H, $J = 8,2$ Hz, C_6H_4), 7,24 à 7,51 (m, 5H, C_6H_5), 8,89 (s.e., 1H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$); SDM $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ 283 (M^+).

Composé 2f: $F = 95^\circ\text{C}$; Rdt = 80%; RMN ^1H 1,30 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz, CH_3), 3,83 (q.d., 2H, $J = 5,7$ Hz et $J = 7,2$ Hz, CH_2), 6,89 à 7,64 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 8,82 (s.e., 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$), 10,76 (s.e., 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$); RMN ^{13}C 13,6 (q, CH_3), 40,4 (t, CH_2N), 113,8, 122,0, 126,9, 128,8, 129,3, 129,5 (6d, CH_{arom}), 135,8, 140,8 (2s, C_{arom}), 144,1 (s, $\text{C}=\text{N}$), 190,3 (s, $\text{C}=\text{S}$); SDM $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ 283 (M^+).

Composé 2j: $F = 150^\circ\text{C}$; Rdt = 71%; RMN ^1H 1,39 (d, 6H, $J = 6,6$ Hz, 2CH_3), 4,78 (h.d., 1H, $J = 6,6$ Hz et $J = 8,2$ Hz, CH), 6,90 à 7,68 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 8,68 (s.e., 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}$), 10,32 (s.e., 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$); RMN ^{13}C 21,7 (q, $(\text{CH}_3)_2$), 46,6 (d, CH), 113,7, 122,0, 126,7, 128,7, 129,2, 129,4 (6d,

CH_{arom}), 131,4, 138,7 (2s, C_{arom}), 142,7 (s, $\text{C}=\text{N}$), 189,1 (s, $\text{C}=\text{S}$); SDM $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ 297 (M^+).

Triodures de 1,2,3-thiadiazolium 3a,c-e. Une solution éthanolique saturée d'iode est ajoutée goutte à goutte au 2-hydrazonophénylthioacétamide **2** ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) en suspension dans de l'éthanol (10 mL). L'addition est poursuivie jusqu'à obtention d'une coloration persistante du milieu réactionnel par l'iode en excès. La précipitation des triodures est alors achevée par addition d'éther diéthylique (100 mL). Cristaux noirs.

Perchlorate de 1,2,3-thiadiazolium 3b. L'acide perchlorique (0,3 mL) est ajouté à la thiadiazoline **4d** (10^{-3} mol) en suspension dans de l'éthanol (10 mL). Après 5 h d'agitation à la température ordinaire, le composé **3b** est précipité par addition d'éther diéthylique (80 mL). Cristaux jaunes.

Composé 3a: F = 165°C; Rdt = 88%; RMN ^1H (CD_3COCD_3) 3,50 (s, 3H, CH_3), 7,55 à 7,78 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 9,73 (s.e., 1H, NH).

Composé 3b: F = 183°C; Rdt = 93%; RMN ^1H 2,42 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 3,32 (s, 3H, CH_3NH), 7,26 à 7,76 (m, 9H, C_6H_4 et C_6H_5), 8,68 (s.e., 1H, NH).

Composé 3c: F = 161°C; Rdt = 86%; RMN ^1H ($\text{DMSO } \text{D}_6$) 3,16 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 4,28 (s, 3H, CH_3N), 7,57 (s, 5H, C_6H_5); RMN ^{13}C 44,4 (q, CH_3N), 46,5 (q, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 127,9 (s, C_{arom}), 128,5, 129,9, 130,1 (3d, CH_{arom}), 139,2 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-N}$), 170,0 (s, C-S).

Composé 3d: F = 107°C; Rdt = 90%; RMN ^1H ($\text{DMSO } \text{D}_6$) 3,25 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 7,57 à 7,75 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$); RMN ^{13}C 47,2 (q, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 118,7, 128,6, 130,2 (6d, CH_{arom}), 127,6, 139,4 (2s, C_{arom}), 139,0 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-N}$), 170,2 (s, C-S).

Composé 3e: F = 185°C; Rdt = 85%; RMN ^1H ($\text{DMSO } \text{D}_6$) 1,86 à 2,08 (m, 4H, 2CH_2), 3,18 à 3,41 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{N}$), 4,26 (s, 3H, CH_3), 7,58 (s, 5H, C_6H_5); RMN ^{13}C 25,6 (t, 2CH_2), 44,3 (q, CH_3N), 55,7 (t, $2\text{CH}_2\text{N}$), 127,8 (s, C_{arom}), 128,3, 130,0, 130,4 (3d, CH_{arom}), 139,9 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-N}$), 166,0 (s, C-S).

5-Imino- Δ^3 -1,2,3-thiadiazolines **4**.

A partir du composé **3a**: la triéthylamine (0,3 mL) est ajoutée au triiodure de 1,2,3-thiadiazolium **3a** ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) en suspension dans de l'éthanol (10 mL). Après 3 h d'agitation à la température ordinaire, la solution est concentrée puis chromatographiée. L'élution par du dichlorométhane fournit le composé **4b**.

A partir des composés **2**: le dioxyde de manganèse ($4 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté à une solution éthanolique (30 mL) de 2-hydrazonophénylthioacétamide **2** ($2 \cdot 10^{-3}$ mol). Après 20 h d'agitation à la température ordinaire, le milieu réactionnel est dilué par de l'acétate d'éthyle (100 mL) et la solution est filtrée sur célite. Le solvant est évaporé et le résidu, repris par du dichlorométhane, est chromatographié. L'élution par du dichlorométhane fournit les composés **4**. **4a** est

isolé sous la forme d'une huile jaune, **4b-f** sont cristallisés dans l'éther diéthylique, cristaux jaunes.

Composé 4a: Rf (CH₂Cl₂) = 0,42; Rdt = 76%; RMN ¹H 3,15 (s, 3H, CH₃N=), 3,53 (s, 3H, CH₃N-), 7,36 à 7,39 et 8,13 à 8,18 (2m, 5H, C₆H₅); RMN ¹³C 44,0 (q, CH₃NN), 48,3 (q, CH₃N=C), 127,7, 128,2, 128,7 (3d, CH_{arom}), 130,5 (s, C_{arom}), 144,8 (s, C₆H₅-C=N), 165,8 (s, S-C=N); SDM C₁₀H₁₁N₃S 205 (M⁺).

Composé 4b: F = 128°C; Rdt = 66%; RMN ¹H 3,23 (s, 3H, CH₃), 7,04 à 7,43 et 8,25 à 8,30 (2m, 10H, 2C₆H₅); RMN ¹³C 48,6 (q, CH₃N), 116,6, 123,9, 128,0, 128,5, 129,1, 129,6 (6d, CH_{arom}), 130,7, 143,0 (2s, C_{arom}), 143,8 (s, C₆H₅-C=N), 162,8 (s, S-C=N); SDM C₁₅H₁₃N₃S 267 (M⁺).

Composé 4c: F = 118°C; Rdt = 86%; RMN ¹H 3,23 (s, 3H, CH₃), 7,31 à 7,42 et 8,22 à 8,27 (2m, 9H, C₆H₄ et C₆H₅); RMN ¹³C 48,7 (q, CH₃N), 117,5, 128,0, 128,5, 129,3, 129,5 (5d, CH_{arom}), 128,9, 130,4, 141,5 (3s, C_{arom}), 144,2 (s, C₆H₅-C=N), 162,4 (s, S-C=N); SDM C₁₅H₁₂³⁵ClN₃S 301 (M⁺).

Composé 4d: F = 103°C; Rdt = 89%; RMN ¹H 2,30 (s, 3H, p-CH₃C₆H₄), 3,21 (s, 3H, CH₃N), 7,11 à 7,42 et 8,25 à 8,29 (2m, 9H, C₆H₄ et C₆H₅); RMN ¹³C 20,4 (q, CH₃C₆H₄), 48,1 (q, CH₃N), 116,2, 127,4, 128,0, 128,5, 129,6 (5d, CH_{arom}), 130,4, 133,2, 140,4 (3s, C_{arom}), 142,9 (s, C₆H₅-C=N), 162,5 (s, S-C=N); SDM C₁₆H₁₅N₃S 281 (M⁺).

Composé 4e: F = 74°C; Rdt = 70%; RMN ¹H 1,47 (t, 3H, J = 7,1 Hz, CH₃), 3,13 (q, 2H, J = 7,1 Hz, CH₂), 6,98 à 7,51 et 8,26 à 8,42 (2m, 10H, 2C₆H₅); RMN ¹³C 15,6 (q, CH₃), 57,7 (t, CH₂N), 116,5, 123,8, 128,0, 128,4, 129,0, 129,5 (6d, CH_{arom}), 130,9, 143,1 (2s, C_{arom}), 143,6 (s, C₆H₅-C=N), 159,7 (s, S-C=N); SDM C₁₆H₁₅N₃S 281 (M⁺).

Composé 4f: F = 107°C; Rdt = 74%; RMN ¹H 1,35 (d, 6H, J = 6,1 Hz, 2CH₃), 2,80 (h, 1H, J = 6,1 Hz, CH), 7,04 à 7,44 et 8,34 à 8,38 (2m, 10H, 2C₆H₅); RMN ¹³C 22,5 (q, (CH₃)₂), 66,1 (d, CH), 116,6, 123,7, 128,1, 128,4, 129,0, 129,5 (6d, CH_{arom}), 131,1, 143,3 (2s, C_{arom}), 144,6 (s, C₆H₅-C=N), 157,6 (s, S-C=N); SDM C₁₇H₁₇N₃S 295 (M⁺).

References

- [1] A. Reliquet, M. J. Gil, F. Reliquet et J. C. Meslin, *Sulfur Lett.*, **16**, 1, (1993).
- [2] M. J. Gil, A. Reliquet, F. Reliquet et J. C. Meslin, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **97**, 89, (1994).
- [3] E. W. Thomas and D. C. Zimmermann, *Synthesis*, 945, (1985).
- [4] G. Seybold and C. Heibl, *Chem. Ber.*, **110**, 1225, (1977).
- [5] E. Schaumann, J. Ehlers and H. Mrotzek, *Liebigs Ann. Chem.*, 1734, (1979).
- [6] E. Schaumann, *Tetrahedron*, **44**, 1827, (1988).
- [7] W. Kirmse and L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.*, **614**, 4, (1958).
- [8] K.-P. Zeller, H. Meier and E. Müller, *Tetrahedron. Lett.*, 537, (1971).

- [9] P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier and E. Müller, *Tetrahedron*, **27**, 5953, (1971).
- [10] K.-P. Zeller, H. Meier and E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.*, **766**, 32, (1972).
- [11] H. Buehl, *J. Heterocycl. Chem.*, **12**, 605, (1975).
- [12] D. M. Mc Kinnon and E. A. Roback, *Can. J. Chem.*, **46**, 1855, (1968).
- [13] H. Von Pechmann und A. Nold, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **29**, 2588, (1896).
- [14] G. Tomaschewski und D. Zanke, *Z. Chem.*, **10**, 145, (1970).
- [15] J. Goerdeler und D. Wobig, *Liebigs Ann. Chem.*, **731**, 120, (1970).
- [16] J. Goerdeler und D. Weber, *Chem. Ber.*, **101**, 3475, (1968).
- [17] L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.*, **325**, 129 (1902); **333**, 1, (1904).
- [18] T. Kindt-Larsen and C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1800, (1962).
- [19] F. T. Lee and G. P. Volp, *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 415, (1970).