

This article was downloaded by:

On: 30 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>

ACTION D'ORGANOMETALLIQUES SUR LES COMPOSES THIOCARBONYLES α,β -INSATURES I. ALKYLATION ET HYDROLYSE DES COMPOSES D'ADDITION 1,4 D'ORGANOMETALLIQUES SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES ET DE DITHIOCARBAMATES

Jean-Pierre Guémas^a; Michèle Lees^a; Alain Reliquet^a; Francoise Reliquet^a; Hervé Quiniou^a

^a Laboratoire de Chimie Organique II, NANTES CEDEX, France

To cite this Article Guémas, Jean-Pierre , Lees, Michèle , Reliquet, Alain , Reliquet, Francoise and Quiniou, Hervé(1980) 'ACTION D'ORGANOMETALLIQUES SUR LES COMPOSES THIOCARBONYLES α,β -INSATURES I. ALKYLATION ET HYDROLYSE DES COMPOSES D'ADDITION 1,4 D'ORGANOMETALLIQUES SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES ET DE DITHIOCARBAMATES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 3, 351 – 358

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078214

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078214>

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.

ACTION D'ORGANOMETALLIQUES SUR LES COMPOSES THIOCARBONYLES α,β -INSATURES I. ALKYLATION ET HYDROLYSE DES COMPOSES D'ADDITION 1,4 D'ORGANOMETALLIQUES SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES ET DE DITHIOCARBAMATES

JEAN-PIERRE GUÉMAS, MICHÈLE LEES, ALAIN RELIQUET, FRANÇOISE RELIQUET
et HERVÉ QUINIOU

Laboratoire de Chimie Organique II, 2, Rue de la Houssinière, 44072—NANTES CEDEX (France).

(Received October 15, 1979; in final form December 7, 1979)

The alkylation of the products of 1,4 addition reactions between organomagnesium or lithium compounds (RMgX or RLi) and the thioamide vinylogues, substituted with a secondary amine, leads to the formation of new α,β -ethylenic thioethers with excellent yields (60–90%). This synthesis is stereospecific: only the Z isomers are obtained. On the contrary, when the alkylation of the thioamide vinylogues precedes the addition of an organometallic compound, a mixture of Z and E isomers is obtained.

Alkylation of the compounds formed by 1,4 addition of organometallics to dithiocarbamate vinylogues leads to keten dithioacetals. Hydrolysis of the same addition products gives α,β -unsaturated dithioesters.

L'alkylation des composés d'addition 1,4 d'organomagnésiens ou lithiens (RMgX ou RLi) sur les vinylogues de thioamides substitués par une amine secondaire conduit à la formation de nouveaux thioéthers α,β -éthyléniques avec d'excellents rendements (60–90%). Cette synthèse est stéréospécifique: seuls les isomères Z sont obtenus. Par contre lorsque l'alkylation du vinylogue de thioamide précède l'addition de l'organométallique, on obtient un mélange d'isomères Z et E.

L'alkylation des composés d'addition 1,4 d'organométalliques sur les vinylogues de dithiocarbamates conduit à la formation de dithioacétals de cétènes. L'hydrolyse des mêmes composés d'addition permet d'accéder aux dithioesters α,β -éthyléniques.

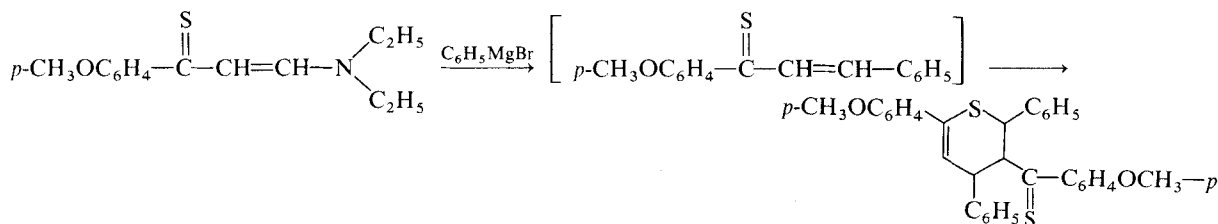
INTRODUCTION

L'action des organométalliques sur les composés thiocarbonylés a déjà fait l'objet de nombreux travaux.¹ Peu d'études relatent le comportement des réactifs de Grignard vis-à-vis des composés thiocarbonylés α,β -éthyléniques.

Metzner et Vialle² ont montré que les bromures d'alkylmagnésium réagissent sur les cyclénethiones selon des additions 1,2 ou 1,4, le reste alkyle se liant au soufre conformément à l'addition thiophile généralement observée sur la plupart des composés thiocarbonylés. Une étude récente de Tamaru³ fait état d'un comportement différent des thioamides α,β -insaturés vis-à-vis des organomag-

nésiens ou lithiens: dans ce cas l'addition 1,4 s'inverse avec fixation du groupement organique apporté par l'organométallique sur le carbone en β de la fonction thiocarbonyle.

Cuvigny et Normant⁴ ont observé que les vinylogues d'amides, sous l'action des magnésiens, perdent le groupement amino pour engendrer des cétones α,β -éthyléniques. Au laboratoire, Pradère, Bouet et Quiniou⁴ ont montré que l'action du bromure de phénylmagnésium sur la N,N-diéthylamino-3 *p*-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1 conduit à un cycle dihydrothiopyrannique résultant probablement d'une réaction de cycloaddition [4 + 2] de la thiochalcone intermédiaire sur elle-même:

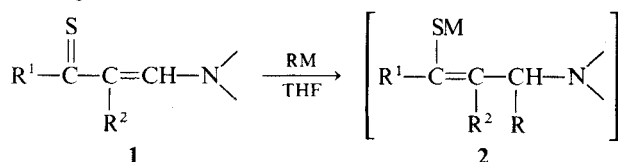


Le présent travail propose une description détaillée de nos premiers résultats concernant l'action des organométalliques sur les vinylogues de thioamides et de dithiocarbamates.

RESULTATS ET DISCUSSION

Formation du Composé d'Addition 1,4 2

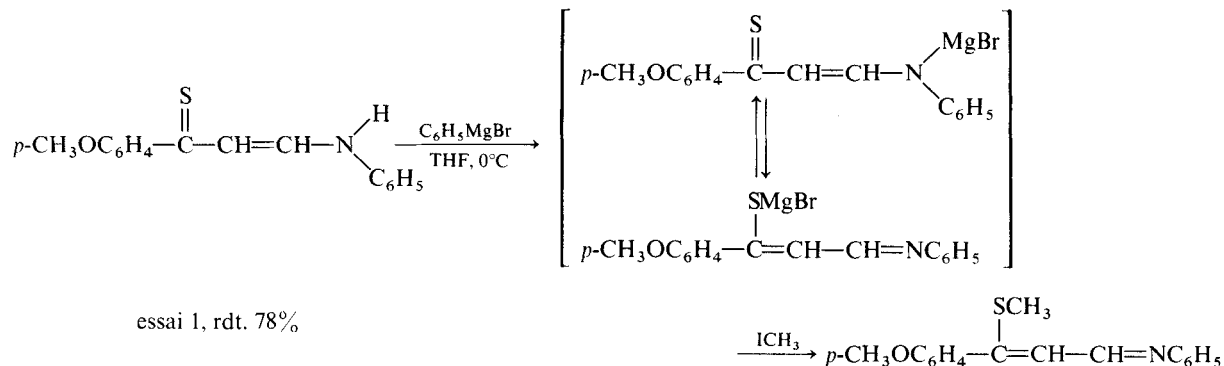
Le composé d'addition 1,4 de l'organométallique sur le substrat thiocarbonylé **1** se forme à 0°C dans le cas des organomagnésiens ou vers -80°C dans le cas des organolithiens. La réaction est facile à suivre car elle s'accompagne de la disparition de la coloration rouge ou jaune-orangé du composé initial.



1a R¹ = aryle R² = H

1b R¹ = SCH₃ R² = aryle

Avec les vinylogues de thioamides, il est nécessaire d'utiliser deux moles d'organométallique pour que la réaction soit complète: il y aurait une complexation initiale de l'aminopropénethione **1a** par une première mole d'organométallique suivie de l'addition 1,4 d'une seconde. Cependant, les essais de complexation par les bromures métalliques (MgBr₂, LiBr) en vue d'économiser une mole d'organométallique ont échoué. Le groupe R peut être aliphatique ou aromatique mais l'amine substituant le vinylogue de thioamide **1a** doit nécessairement être une amine secondaire. En effet, si l'azote du composé sulfuré porte un atome d'hydrogène, il se produit une réaction d'échange hydrogène-métal:



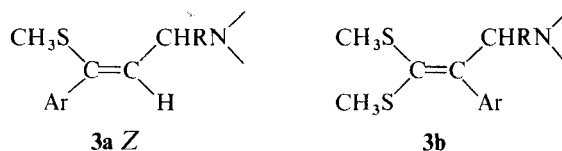
La méthylation du nouvel organométallique conduit aux méthylthio-3 propénimines déjà obtenues selon une voie différente par l'un d'entre nous.⁶

La réactivité de la fonction thiocarbonyl étant moindre dans le cas des vinylogues de dithiocarbamates **1b** que dans le cas des vinylogues de thioamides **1a**, un plus grand excès d'organométallique (5 équivalents environ) doit alors être utilisé.

Alkylation du Composé d'Addition 1,4 2

L'iodure de méthyle libère le métal du composé d'addition 1,4 **2** en lui substituant un groupement méthyle sur l'atome de soufre.

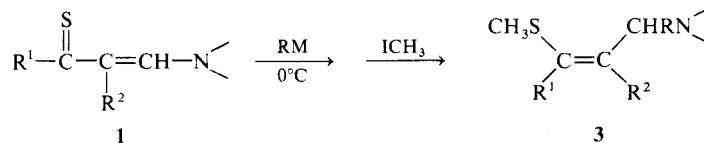
Dans le cas des vinylogues de dithiocarbamates **1b**, l'alkylation est effectuée en utilisant une quantité d'iodure de méthyle légèrement supérieure (+10%) à la stoechiométrie par rapport à l'organométallique: une proportion plus importante de réactif entraîne la quaternisation de l'azote et abaisse le rendement en dithioacétals de cétènes **3b**. Le Tableau I (essais 2 à 7) illustre la généralité de cette synthèse. Jusqu'à présent ces composés étaient généralement obtenus par condensation du sulfure de carbone sur des composés à méthylène actif en présence d'un agent basique, condensation suivie d'une double méthylation.⁷



Les vinylogues de thioamides **1a** fournissent de nouveaux thioéthers α,β-éthyléniques **3a** avec d'excellents rendements (Tableau I, essais 8 à 16). L'étude des spectres de RMN montre que seul l'isomère Z est obtenu. La stéréospécificité de cette réaction découle probablement de la com-

TABLEAU I

Méthylation des composés d'addition 1,4 des organométalliques sur les vinylogues de dithiocarbamates (essais 2 à 7) et sur les vinylogues de thioamides (essais 8 à 16)



Essai	R ¹	R ²	—N $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	RM	Rdt (%)
2	SCH ₃	C ₆ H ₅	NC ₄ H ₈ O	CH ₃ MgI	60
3	SCH ₃	C ₆ H ₅	NC ₄ H ₈ O	C ₂ H ₅ MgBr	92
4	SCH ₃	C ₆ H ₅	NC ₄ H ₈ O	<i>i</i> -C ₃ H ₇ MgBr	93
5	SCH ₃	C ₆ H ₅	NC ₄ H ₈ O	C ₆ H ₅ MgBr	92
6	SCH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	NC ₄ H ₈ O	CH ₃ MgI	53
7	SCH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	NC ₄ H ₈ O	C ₆ H ₅ MgBr	85
8	C ₆ H ₅	H	NC ₅ H ₁₀	C ₆ H ₅ MgBr	95
9	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ MgBr	61
10	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅ MgBr	80
11	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	NC ₄ H ₈	CH ₃ MgI	64
12	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	NC ₄ H ₈	C ₆ H ₅ MgBr	72
13	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	NC ₅ H ₁₀	C ₂ H ₅ MgBr	78
14	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	NC ₅ H ₁₀	<i>i</i> -C ₃ H ₇ MgBr	89
15 ^a	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	NC ₅ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	90
16	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	NC ₅ H ₁₀	C ₆ H ₅ MgBr	79

^a Réaction effectuée à -80°C.

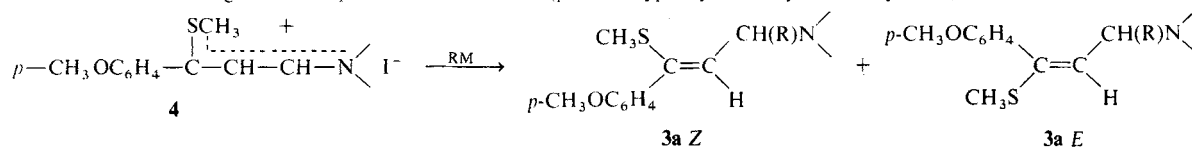
plexation initiale du vinylogue de thioamide **1a** par une première mole d'organométallique (liant le métal à la fois au soufre et à l'azote).

L'isomère *Z* a été identifié grâce à la réaction suivante qui permet d'obtenir des mélanges d'isomères **3a E** et **3a Z** (Tableau II).

L'alkylation des vinylogues de thioamides **1a** par l'iodure de méthyle, sans solvant, conduit aux iodures de (méthylthio-3 allylidène) ammonium **4⁶** qui sont ensuite opposés aux organométalliques. Les deux isomères **3a E** et **3a Z** obtenus n'ont pu être séparés mais se reconnaissent facilement par

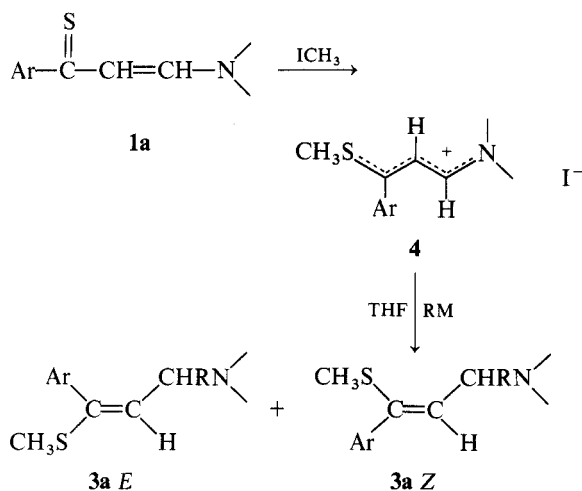
TABLEAU II

Action des organométalliques sur les iodures de (*p*-méthoxyphényl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium **4**



Essai	—N $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	R	M	T° (C) ^a	Rdt (%)	Z/E	Isomère 3a Z		Isomère 3a E	
							$\delta = \text{CH} -$ ppm	δSCH_3 ppm	$\delta = \text{CH} -$ ppm	δSCH_3 ppm
17	NC ₄ H ₈	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Li	-50	85	1.5	5.76	1.90	5.40	2.06
18	NC ₅ H ₁₀	CH ₃	MgI	+20	98	1.7	5.80	1.86	5.45	2.05
19	NC ₅ H ₁₀	C ₂ H ₅	MgBr	+20	97	2.25	5.77	1.87	5.45	2.07
20	NC ₅ H ₁₀	<i>i</i> -C ₃ H ₇	MgBr	+20	95	1.8	5.77	1.86	5.43	2.05
21	NC ₅ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Li	-50	90	1.6	5.75	1.88	5.42	2.06
22	NC ₅ H ₁₀	C ₆ H ₅	MgBr	+20	98	1.9	6.05	1.85	5.70	2.02

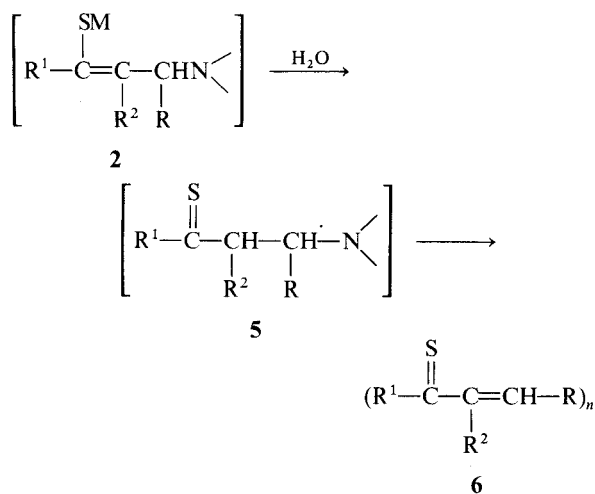
^a Température à laquelle est effectuée la réaction.



la valeur des déplacements chimiques des signaux du proton éthylénique et du groupement méthylthio-SCH₃ (Tableau II): les structures *Z* et *E* ont pu être attribuées sans ambiguïté aux composés **3a** en appliquant les règles de Pascual au signal RMN du proton éthylénique.⁸

Hydrolyse du Composé d'Addition 1,4 **2**

L'hydrolyse du composé d'addition 1,4 **2** n'a pas permis d'isoler le composé thiocarbonylé β-aminé **5**. La réaction se poursuit par perte d'amine et conduit à des composés thiocarbonylés α,β-éthyléniques **6**.

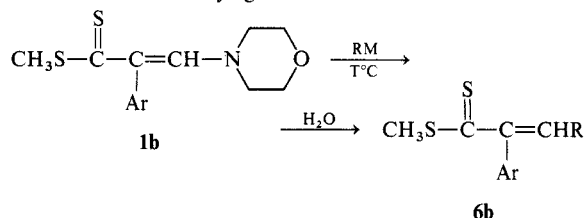


6a R¹ = aryle R² = H n = 2
6b R¹ = SCH₃ R² = aryle n = 1

Les vinylogues de dithiocarbamates **1b** permettent d'accéder aux dithioesters α,β-éthyléniques **6b** (Tableau III). L'élimination du groupement aminé

TABLEAU III

Hydrolyse des composés d'addition 1,4 des organométalliques sur les vinylogues de dithiocarbamates



Essai	Ar	RM	T(°C) ^a	Rdt (%)
23	C ₆ H ₅	CH ₃ MgI	0	94
24	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ MgBr	0	93
25	C ₆ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇ MgBr	0	81
26	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	-70	96
27	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ MgBr	0	83
28	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃ MgI	0	69
29	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ MgBr	0	78

^a Température à laquelle est effectuée la réaction.

n'est pas stéréospécifique: les deux isomères *E* et *Z* de **6b** sont obtenus sans que nous ayons réussi à les séparer. L'étude RMN à 100 MHz permet cependant de différencier leurs signaux respectifs.

A notre connaissance, seuls les dithioesters α,β-éthyléniques stabilisés par un hétéroatome lié au carbone 3 sont largement décrits dans la littérature. Ils sont généralement obtenus par monométhylation de dithioacides α,β-éthyléniques⁷ ou par ouverture de cycles dithioliques.⁹ Les premiers dithioesters α,β-éthyléniques non stabilisés n'ont été décrits que très récemment: ils sont préparés soit par isomérisation de dithioesters β,γ-éthyléniques,¹⁰ soit par condensation de sulfure de carbone sur des organocuprates puis méthylation.¹¹

L'intérêt de cette synthèse de dithioesters α,β-éthyléniques que nous proposons réside en ses excellents rendements et une bonne généralité dans la mesure où il est possible de faire varier le substituant *R* provenant de l'organométallique et le groupement Ar lié au carbone 2 du vinylogue de dithiocarbamate initial. Néanmoins, nos tentatives en vue d'obtenir des dithioesters α,β-éthyléniques non substitués sur le carbone 2 (Ar=H) ont échoué: les produits attendus ne sont pas stables et se dimérisent probablement selon une réaction Diels-Alder.^{10, 11}

Dans le cas des vinylogues de thioamides **1a**, la thiocétone α,β-éthylénique obtenue, après hydrolyse du composé d'addition **2a**, se dimérise

TABLEAU IV

Constantes physiques des dithioacétals de cétènes (essais 2 à 7), des thioéthers α,β -éthyléniques (Z) essais (8 à 16) et des dithioesters α,β -éthyléniques (essais 23 à 29) obtenus

Essais	Produits obtenus	M ⁺	F°C	RMN, δ ppm	
2	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$	309	88	2.10 et 2.28 2.52 3.61 4.20 7.14	(2s, 6H, SCH ₃) (m, 4H, N(CH ₂) ₂) (m, 4H, O(CH ₂) ₂) (q, H, =C—CH) (s, 5H arom.)
3	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$	323	63–65	2.10 et 2.28 2.52 3.60 4.13 7.13	(2s, 6H, SCH ₃) (m, 4H, N(CH ₂) ₂) (m, 4H, O(CH ₂) ₂) (t, H, =C—CH) (s, 5H arom.)
4	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$	337	50	2.11 et 2.29 2.50 3.48 4.36 7.22	(2s, 6H, SCH ₃) (m, 4H, N(CH ₂) ₂) (m, 4H, O(CH ₂) ₂) (d, H, =C—CH) (s, 5H arom.)
5	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$	371	125	2.11 et 2.39 2.61 3.73 5.42 7.10	(2s, 6H, SCH ₃) (m, 4H, N(CH ₂) ₂) (m, 4H, O(CH ₂) ₂) (s, H, =C—CH) (m, 10H arom.)
6	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$	323	69–70	2.12 et 2.30 2.53 3.65 4.21 7.02	(2s, 6H, SCH ₃) (m, 4H, N(CH ₂) ₂) (m, 4H, O(CH ₂) ₂) (q, H, =C—CH) (s, 4H arom.)
7	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$	385	119–121	2.14 et 2.38 2.60 3.71 5.41 7.01	(2s, 6H, SCH ₃) (m, 4H, N(CH ₂) ₂) (m, 4H, O(CH ₂) ₂) (s, H, =C—CH) (m, 9H arom.)
8 ^a	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3\text{S})\text{C}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}_5\text{H}_{10}(\text{Z})$	323	huile	1.84 4.65 6.10 7.27	(s, 3H, SCH ₃) (d, H, =CH—CH) (d, H, =CH—CH) (m, 10H arom.)
9 ^a	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3\text{S})\text{C}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{Z})$	313	huile	1.83 3.60 4.55 6.04 7.05	(s, 3H, SCH ₃) (s, 3H, OCH ₃) (d, H, =CH—CH) (d, H, =CH—CH) (m, 9H arom.)
10 ^a	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3\text{S})\text{C}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Z})$	341	huile	1.89 3.75 5.05 6.01 7.15	(s, 3H, SCH ₃) (s, 3H, OCH ₃) (d, H, =CH—CH) (d, H, =CH—CH) (m, 9H arom.)
11 ^a	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3\text{S})\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8(\text{Z})$	277	huile	1.90 3.70 5.86 7.08	(s, 3H, SCH ₃) (s, 3H, OCH ₃) (d, H, =CH—CH) (2d, 4H arom.)

TABLEAU IV (suite)

Constantes physiques des dithioacétals de cétènes (essais 2 à 7), des thioéthers α,β -éthyléniques (Z) essais (8 à 16) et des dithioesters α,β -éthyléniques (essais 23 à 29) obtenus

Essais	Produits obtenus	M ⁺	F°C	RMN, δ ppm	
12 ^a	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3\text{S})\text{C}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}_4\text{H}_8$ (Z)	339	huile	1.90 3.70 4.60 6.11 7.10	(s, 3H, SCH ₃) (s, 3H, OCH ₃) (d, H, =CH—CH) (d, H, =CH—CH) (m, 9H arom.)
13 ^a	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3\text{S})\text{C}=\text{CHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NC}_5\text{H}_{10}$ (Z)	305	huile	1.87 3.69 5.77 7.10	(s, 3H, SCH ₃) (s, 3H, OCH ₃) (d, H, =CH—CH) (2d, 4H arom.)
14 ^a	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3\text{S})\text{C}=\text{CHCH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{NC}_5\text{H}_{10}$ (Z)	319	huile	1.86 3.65 5.77 7.05	(s, 3H, SCH ₃) (s, 3H, OCH ₃) (d, H, =CH—CH) (2d, 4H arom.)
15 ^a	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{SCH}_3)\text{C}=\text{CHCH}(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{NC}_5\text{H}_{10}$ (Z)	333	huile	1.88 3.70 5.75 7.08	(s, 3H, SCH ₃) (s, 3H, OCH ₃) (d, H, =CH—CH) (2d, 4H arom.)
16 ^a	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{SCH}_3)\text{C}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}_5\text{H}_{10}$ (Z)	353	68	1.85 3.61 4.66 6.05 7.08	(s, 3H, SCH ₃) (s, 3H, OCH ₃) (d, H, =CH—CH) (d, H, =CH—CH) (m, 9H arom.)
23 ^b	$\text{CH}_3\text{SCSC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCH}_3$	208	huile	2.52 7.01 7.25	(s, 3H, SCH ₃) (q, H, C=CH) (s, 5H arom.)
24 ^b	$\text{CH}_3\text{SCSC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHC}_2\text{H}_5$	222	huile	2.49 6.98 7.20	(s, 3H, SCH ₃) (t, H, C=CH) (s, 5H arom.)
25 ^b	$\text{CH}_3\text{SCSC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)$	236	huile	2.48 6.83 7.26	(s, 3H, SCH ₃) (d, H, C=CH) (s, 5H arom.)
26 ^b	$\text{CH}_3\text{SCSC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$	250	huile	2.48 6.97 7.20	(s, 3H, SCH ₃) (t, H, C=CH) (s, 5H arom.)
27 ^b	$\text{CH}_3\text{SCSC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHC}_6\text{H}_5$	270	80–81	2.64 7.88 7.20	(s, 3H, SCH ₃) (s, H, C=CH) (m, 10H arom.)
28 ^b	$\text{CH}_3\text{SCSC}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)=\text{CHCH}_3$	222	huile	2.28 2.45 6.98 7.05	(s, 3H, CH ₃ C ₆ H ₄) (s, 3H, SCH ₃) (q, H, C=CH) (s, 4H, arom.)
29 ^b	$\text{CH}_3\text{SCSC}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)=\text{CHC}_6\text{H}_5$	284	huile	2.39 2.61 7.82 7.13	(s, 3H, CH ₃ C ₆ H ₄) (s, 3H, SCH ₃) (s, H, C=CH) (m, 9H arom.)

^a J_{CH—CH} = 9 Hz

^b Les déplacements chimiques correspondent à l'isomère le plus abondant.

rapidement et conduit à des cycles dihydro-3,4 2H-thiopyranniques **6a**. Ces composés avaient déjà été obtenus par Pradère⁵ et ont également été préparés récemment selon une autre méthode par Karakasa.¹² Il nous a cependant été possible de mettre en évidence la thiocétone α,β -éthylénique monomère en lui opposant un diénophile à -80°C .¹³

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des différents produits a été confirmée par:

— leurs spectres de RMN enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer R 24 ou Varian XL 100 (produit en solution dans le CDCl_3), le TMS servant de référence interne.

— leurs spectres de masse effectués sur un appareil Varian MAT 112.

La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) réalisée sur plaques recouvertes de gel de silice Merk 60. Les analyses centésimales sont conformes aux normes traditionnellement exigées.

Les constantes physiques des composés obtenus sont rassemblées dans le Tableau IV.

Produit de départ

Les amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1 **1a** sont préparées par action des amines sur les sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium.¹⁴ Leur méthylation par l'iodure de méthyle, sans solvant, conduit aux iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium **4**.⁶

Les aryl-2 morpholino-3 propènedithioates de méthyle **1b** sont préparés selon SMUTNY⁹ par action de la morpholine sur les iodures d'aryl-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium.

Préparation des Dithioacétals de Cétènes **3b**: Mode Opératoire Général (Essais 2 à 7)

Toutes les manipulations sont effectuées sous azote, les précautions habituelles pour protéger le milieu de l'humidité ayant été prises. Après avoir été distillés sur naphthalène-sodium (THF), les solvants sont conservés sur tamis moléculaires (THF, Et_2O).

Dans un tricol de 500 ml muni d'un système d'agitation magnétique, d'un thermomètre basse température (-80°C , $+50^\circ\text{C}$) et d'une ampoule à addition isobare, on place 20 ml d'une solution étherée d'halogénure d'alkyl ou d'arylmagnésium (20 mmol). On refroidit le milieu à 0°C et on additionne goutte à goutte, en 1 h, 3,58 mmol d'aryl-2 morpholino-3 propènedithioate de méthyle **1b** dissous dans 50 ml de THF en maintenant la température entre 0°C et $+5^\circ\text{C}$. On poursuit l'agitation jusqu'à disparition totale de la coloration jaune-orangé du composé sulfuré initial (30 mn). On ajoute alors 1,3 ml d'iodure de méthyle (22 mmol) en maintenant la température entre 0°C et $+5^\circ\text{C}$. On laisse la température monter jusqu'à $+20^\circ\text{C}$. Après 1 h d'agitation, on refroidit le milieu à 0°C et on hydrolyse rapidement avec 50 ml d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. Après addition de 100 ml de benzène, on décante et on extrait deux fois avec 100 ml de benzène. La phase organique est lavée deux fois à l'eau puis séchée (Na_2SO_4). Après évaporation des solvants, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre

désactivée par 5 % d'eau: l'élution par du benzène permet de recueillir, après évaporation les dithioacétals de cétènes **3b**. La purification est achevée par cristallisation dans le méthanol aqueux.

Préparation des Thioéthers α,β -Éthyléniques **3a Z**: Mode Opératoire Général (Essais 8 à 16)

Mode opératoire identique au précédent, avec des quantités de réactifs différentes: 8 mmoles d'organométallique pour 3,83 mmoles de vinylogue de thioamide **1a** et 32 mmoles (2 ml) d'iodure de méthyle. Le milieu réactionnel est refroidi à -80°C dans le cas du butyllithium.

Après chromatographie sur alumine (élution benzène-éther sulfurique 1:1), l'isomère **3a Z** est recueilli sous forme d'une huile jaune.

Action des Organométalliques sur les Iodures de (Méthythio-3 Allylidène) Ammonium: Mode Opératoire Général d'Obtention des Isomères **3a E** et **3a Z** (Essais 17 à 22)

Dans un tricol de 500 ml muni d'un système d'agitation magnétique, d'un thermomètre basse température et d'une ampoule à addition isobare, on introduit l'iodure de (méthythio-3 allylidène) ammonium **4** (4,5 mmol) dissous dans 50 ml de THF anhydre. L'organométallique (10 mmol dans 10 ml d'éther anhydre) est ajouté goutte à goutte sous azote et à la température ambiante (avec, le butyllithium, l'addition est effectuée à -50°C). La coloration jaune de l'iodure initial disparaît instantanément. Après 15 minutes d'agitation, on refroidit le milieu à 0°C et on hydrolyse rapidement avec 50 ml d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium.

Après extraction par du benzène et purification par chromatographie sur colonne d'alumine, comme précédemment, on évapore le solvant pour obtenir une huile jaune contenant les deux isomères **E** et **Z**. La proportion relative des deux isomères est déterminée à partir des signaux RMN H^1 des protons éthyléniques (Tableau II).

Préparation des Dithioesters α,β -Éthyléniques **6b**: Mode Opératoire Général (Essais 23 à 29)

Le composé d'addition 1,4 de l'halogénure d'alkyl ou d'arylmagnésium est préparé comme précédemment (la température est abaissée à -70°C dans le cas du butyllithium). Après décoloration du milieu réactionnel, on hydrolyse rapidement avec 50 ml d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. On note l'apparition d'une coloration rouge intense. Après addition de 100 ml d'éther sulfurique, on décante et on extrait deux fois avec 100 ml d'éther. La phase organique est lavée deux fois à l'eau puis séchée (Na_2SO_4). Après évaporation des solvants le résidu dissous dans du benzène est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. L'élution au benzène fournit une fraction rouge-violacé. Après évaporation, on recueille le dithioester α,β -éthylénique **6b** sous forme d'huile rouge.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. Paquer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1439 (1975); J. Masson, P. Metzner et J. Vialle, *Tetrahedron*, **33**, 3089 (1977) et références citées.
2. P. Metzner et J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1703 (1973).

3. Y. Tamaru, T. Harada, H. Iwamoto et Z. I. Yoshida, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5221 (1978); Y. Tamaru, T. Harada et Z. I. Yoshida, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 1316 (1979).
4. T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 515 (1960).
5. J. P. Pradère, G. Bouet et H. Quiniou, *Tetrahedron Lett.*, 3471 (1972).
6. F. Clesse et H. Quiniou, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **272C**, 326 (1971).
7. A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1398 (1959); 2182 (1962); 2187 (1962); 2194 (1962); E. J. Corey et R. H. K. Chen, *Tetrahedron Lett.*, 3817 (1973); F. C. V. Larsson et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **28**, 5341 (1972); L. Dalgaard, H. Kolind-Andersen et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **29**, 2077 (1973); D. Ladurée, P. Rioult et J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 637 (1973).
8. J. Maignan et J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973 (1973); C. Pascual, J. Meier et M. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 164 (1966).
9. E. J. Smutny, W. Turner, E. D. Morgan et R. Robinson, *Tetrahedron*, **23**, 3785 (1967).
10. P. Gosselin, S. Masson, M. Saquet et A. Thuillier, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 103 (1979); P. Gosselin, S. Masson et A. Thuillier, *Tetrahedron Lett.*, 2715 (1978).
11. H. Westmijze, H. Kleijn, J. Meijer et P. Vermeer, *Synthesis*, 432 (1979).
12. T. Karakasa et S. Motoki, *J. Org. Chem.*, 4147 (1978).
13. J. P. Guémas, A. Reliquet, F. Reliquet et H. Quiniou, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **288C**, 89 (1979).
14. J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1699(1966); 127 (1969).