

- [4] *W. Steinkopf*, Liebigs Ann. Chem. 403, 17 (1914).
[5] *H. Y. Lew & C. R. Noller*, J. Amer. chem. Soc. 72, 5715 (1950).
[6] *E. Knoevenagel*, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 2596 (1898).
[7] *O. Doebner*, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2140 (1900).
[8] *V. M. Rodionov & E. F. Malevinskaya*, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 2952 (1926).
[9] *V. P. Mamaev, N. N. Suvorov & E. M. Rokhlin*, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 101, 269 (1955).
[10] *J. Ploechl*, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1616 (1884).
[11] *E. Erlenmeyer*, Liebigs Ann. Chem. 275, 1 (1893).
[12] *B. P. Fabrichnyi, E. A. Krasnyanskaya & I. F. Shalavina*, Z. obshch. Chim. 33, 2697 (1963).
[13] *R. Andreasch*, Mh. Chem. 23, 803 (1902).
[14] *L. M. Long, C. A. Miller & G. Chen*, J. Amer. chem. Soc. 71, 669 (1949).
[15] *C. F. H. Allen & J. Van Allen*, dans «Organic Syntheses», coll. Vol. III, p. 590, J. Wiley and Sons, New York 1955.
[16] *L. M. Jackman & S. Sternhell*, dans «Applications of Nuclear Magnetic Resonance, Spectroscopy in Organic Chemistry», Vol. 5, Pergamon Press, London 1968.

36. Préparation de quelques dérivés du nitro-5-thiophèncarbaldéhyde-2

par **Bernard Miche de Malleray**

51, rue Decamps, F-75-Paris 16ème

(3 IX 70)

Résumé. Deux nitro-thénylidène-oxazolones obtenues à partir du nitro-5-thiophèncarbaldéhyde-2 ont été réduites et acétylées en une seule étape en méthyl-2-(acétylamino-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 et en phényl-2-(acétylamino-5'-thénylidène-2')-4-oxazolone-5 respectivement, déjà obtenues par une autre voie [1].

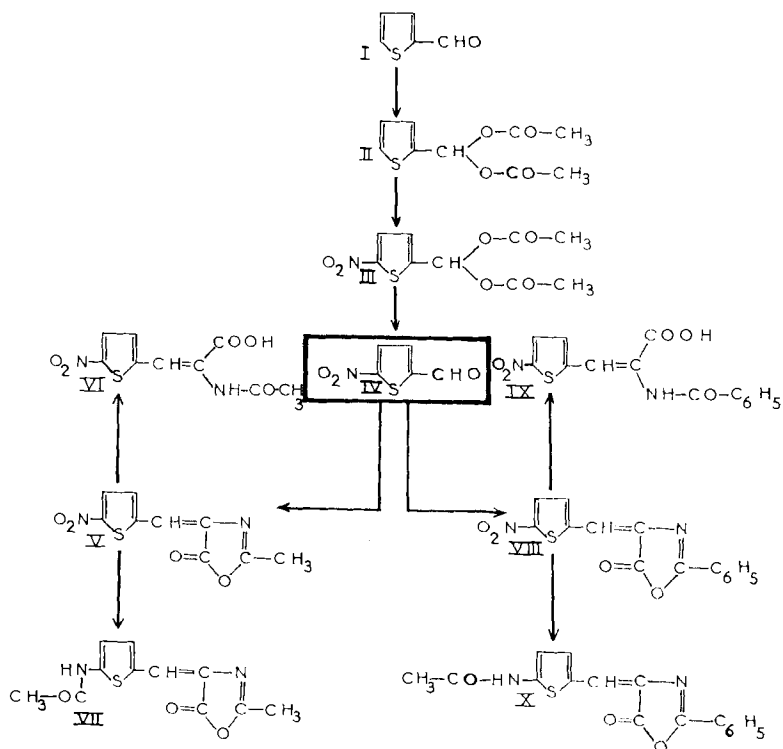
Le nitro-5-thiophèncarbaldéhyde-2 (IV) a été préparé en quatre étapes: la formylation du thiophène à l'aide de diméthylformamide et d'oxychlorure de phosphore selon *Campaigne & Archer* [2] a fourni le thiophèncarbaldéhyde-2 (I) dont la fonction aldéhyde a été bloquée par la méthode de *Patrick & Emerson* [3]; le thiophèncarbaldéhyde-2-diacétate (II) ainsi obtenu a été nitré selon la méthode de *Patrick & Emerson* [3] en nitro-5-thiophèncarbaldéhyde-2-diacétate (III); hydrolysé par l'acide chlorhydrique, III a fourni finalement le nitro-5-thiophèncarbaldéhyde-2 (IV).

A partir du nitro-5-thiophèncarbaldéhyde-2 (IV), la méthyl-2-(nitro-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 (V) est obtenue avec un rendement de 84% par réaction avec un excès d'acétylglycine et d'acétate de sodium.

Par hydrolyse en milieu aqueux carbonaté, l'oxazolone V fournit l'acide α -(nitro-5-thénylidène-2)- α -acétylamino-acétique (VI). D'autre part, l'oxazolone V a été réduite et acétylée en une seule étape en méthyl-2-(acétylamino-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 (VII).

Pour préparer la phényl-2-(nitro-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 (VIII) on procède comme pour l'oxazolone V, mais en remplaçant l'acétylglycine par l'acide hippurique.

L'hydrolyse de l'oxazolone VIII en solution basique bouillante conduit à l'acide β -(nitro-5-thiényl-2)- α -benzoylamino-acrylique.



L'oxazolone VIII réduite et acétylée en une seule étape, de la même manière qu'auparavant, a fourni la phényl-2-(acétylamino-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 (X).

Partie expérimentale. - Les spectres de RMN. ont été enregistrés à l'aide d'un appareil *Varian A-60*, sur des solutions dans le diméthylsulfoxyde hexadeutérier à 99,2%, avec comme référence interne, le tétraméthylsilane. Les déplacements chimiques δ sont mesurés en ppm à $\pm 0,02$ ppm près. Les constantes de couplage entre les protons du cycle thiophénique trouvés sont conformes à celles données par *Jackman & Sternhell* [4]. Les spectres IR. ont été enregistrés sur un appareil *Perkin-Elmer 257* soit avec des suspensions dans l'huile de vaseline, entre deux fenêtres de chlorure de sodium, soit avec des pastilles de bromure de potassium.

Méthyl-2-(nitro-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 (V): on mélange dans un mortier 15,70 g (0,10 mole) de nitro-5-thiophénecarbaldéhyde-2 (IV), 13,12 g (0,16 mole) d'acétate de sodium, 15,21 g (0,13 mole) d'acétylglycine. On porte ce mélange, avec 40 ml d'anhydride acétique, au bain-marie bouillant pendant 2 h. Après broyage de la masse refroidie, en présence d'éthanol, on filtre, on lave l'insoluble à l'eau et le traite 20 minutes avec de l'eau bouillante. On filtre, sèche et cristallise dans le toluène: 20 g (84%) de V, F. 213-214°. Spectre de RMN.: $\delta = 2,40$, s (CH₃); $\delta = 7,10$, s (H-C=C); $\delta = 7,20$, d (H-C(3)); $\delta = 8,10$, d (H-C(4)). Spectre IR. (pastille de KBr): 1790 1770 1750 ($\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=N}$ oxazolone); 1595 et 1380 (ν_{N-O} nitro); 1490 et 1035 ($\nu_{C=C}$ thiophène) cm⁻¹.

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|----------|
| C ₉ H ₆ N ₂ O ₄ S | Calc. C 45,40 | H 2,54 | N 11,77 | S 13,47% |
| (238,11) | Tr. „ 45,33 | „ 2,76 | „ 11,64 | „ 13,50% |

Acide α -(nitro-5-thénylidène-2)- α -acétylamino-acétique (VI): au bain-marie bouillant, on dissout 2,38 g (0,01 mole) de méthyl-2-(nitro-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 (V) et 1,59 g (0,015 mole) de carbonate de sodium dans 60 ml d'eau. Puis on ajoute du noir végétal et filtre la solution bouillante. Après refroidissement, on acidifie le filtrat par addition d'acide acétique et cristallise le produit précipité, deux fois dans l'éthanol dilué: 1,68 g (66%) de VI, F. 207-208°. Spectre de RMN.:

$\delta = 2,05$, s ($\text{CH}_3\text{-CO}$); $\delta = 7,10$, s (H-C=C); $\delta = 7,20$, d (H-C(3)); $\delta = 8,00$, d (H-C(4)); $\delta = 8,20$, s (COOH); $\delta = 10$, s (NH). Spectre IR. (pastille de KBr): 3300 (ν_{NH}); 1700 ($\nu_{\text{C=O}}$ acide); 1620 et 1540 ($\nu_{\text{C=O}}$ amide I et II 1520 et 1335 ($\nu_{\text{N-O}}$ nitro); 1450 et 1050 ($\nu_{\text{C=C}}$ thiophène) cm^{-1} .

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|----------|
| $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ | Calc. C 42,22 | H 3,15 | N 10,94 | S 12,53% |
| (256,10) | Tr. , 42,05 | , 3,18 | , 11,12 | , 12,43% |

Méthyl-2-(acétylamino-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 (VII): dans un ballon avec agitateur, réfrigérant et thermomètre, on introduit 12 g (0,05 mole) de V, 50 ml d'acide acétique, 10 ml d'anhydride acétique. On porte à 60° et ajoute lentement 14 g (0,25 mole) de limaille de fer. La température s'élève rapidement. A la fin de l'addition du fer, on ajoute un mélange de 30 ml d'acide acétique et 2 ml d'anhydride acétique. On agite le mélange 2 h à 50–60°, puis on filtre le le produit qu'on laisse 20 min dans de l'eau bouillante. On cristallise deux fois dans l'éthanol absolu: 1,85 g (14,70%) de VII, F. 278°.

Phényl-2-(nitro-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 (VIII): préparée de la même manière que la précédente oxazolone, mais à partir de 15,70 g (0,10 mole) de IV, 13,12 g (0,16 mole) d'acétate de sodium et 23,27 g (0,13 mole) d'acide hippurique. On cristallise deux fois dans le benzène: 24,30 g (81%) de VIII, F. 234° (6).

Acide β -(nitro-5-thiényl-2)- α -benzoylamino-acrylique (IX): au bain-marie bouillant, on dissout 3 g (0,01 mole) de VIII et 1,59 g (0,015 mole) de carbonate de sodium dans 60 ml d'eau. Puis on ajoute du noir végétal et filtre à chaud. Après refroidissement, on acidifie le filtrat par l'acide acétique. On cristallise le produit précipité deux fois dans l'éthanol dilué: 2,80 g (88%) de IX, F. 222–223°. Spectre de RMN.: $\delta = 8,10$, d (H-C(3)); $\delta = 8,15$, d (H-C(4)); $\delta = 7,95$, s (H-C=C); $\delta = 7,65$ à 8,10, massif (phényl); $\delta = 7,50$ à 8,30, massif (COOH); $\delta = 10$, s (NH). Spectre IR. (pastille de KBr): 3200 (ν_{NH}); 2600 (ν_{OH}); 1700 ($\nu_{\text{C=O}}$ acide); 1650 et 1530 ($\nu_{\text{C=O}}$ amide I et II); 1510 et 1340 (ν_{NO} nitro); 1480 et 1035 ($\nu_{\text{C=C}}$ thiophène) cm^{-1} .

| | | | | |
|--|---------------|--------|--------|----------|
| $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ | Calc. C 52,87 | H 3,15 | N 8,81 | S 10,08% |
| (318,15) | Tr. , 52,72 | , 3,21 | , 8,85 | , 9,98% |

Phényl-2-(acétylamino-5-thénylidène-2)-4-oxazolone-5 (X): ce composé a été obtenu de la même manière que précédemment, par réduction-acétylation de VIII. On cristallise dans l'éthanol à 98°, F. 275°.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Miche de Malleray, Helv. 54, 343 (1971).
- [2] E. Campaigne & W. L. Archer, J. Amer. chem. Soc. 75, 989 (1953).
- [3] T. M. Patrick & W. S. Emerson, J. Amer. chem. Soc. 74, 1356 (1952).
- [4] L. M. Jackman & S. Sternhell, dans «Applications of Nuclear Magnetic Resonance, Spectroscopy in Organic Chemistry», Vol. 5, Pergamon Press, London 1968.

37. Note sur la préparation de l'acétylamino-5-acétyl-2-thiophène

par Bernard Miche de Malleray

51, rue Decamps, F-75-Paris 16ème

(3 IX 70)

Résumé. L'acétylamino-5 acétyl-2-thiophène a été préparé avec un bon rendement par traitement de l'acétylamino-5-thiophène (obtenu à partir du thiophène par des procédés connus) par l'anhydride acétique en présence de faibles quantités d'acide perchlorique.

Jusqu'à maintenant, seul Steinkopf [1] a préparé l'acétylamino-5-acétyl-2-thiophène (IV) qu'il a obtenu à partir du thiophène en passant successivement par l'acétyl-2-thiophène (a), le nitro-5-acétyl-2-thiophène (b) et l'hexachlorostannate d'amino-5-acétyl-2-thiophène (c).