

Gaston Vernin\*, Chhan Siv et Jacques Metzger

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Associé au CNRS, L. A. No. 126, Faculté des Sciences et  
Techniques de St-Jérôme, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cédex 04, France  
reçu le 5 Février 1978

L'alkylation des  $\Delta$ -4-thiazolines thiones-2 dans les conditions de la catalyse biphasique conduit aux thioéthers correspondants avec d'excellents rendements. L'action de l'acide *méta* chloroperbenzoïque sur ces sulfures conduit suivant les conditions expérimentales aux sulfoxydes et sulfones correspondantes avec des rendements de 80 à 90%. Le comportement chromatographique et les caractéristiques spectroscopiques de ces composés sont décrits.

*J. Heterocyclic Chem.*, 15, 1361 (1978)

L'utilisation récente des sulfones en synthèse organique (1) ainsi que leurs nombreuses propriétés (2) nous ont conduit à entreprendre une étude de leur réactivité en série hétérocyclique. Dans cette note, nous décrivons une voie de synthèse rapide et simple de sulfones dérivées du thiazole dont peu d'exemples existent dans la littérature. Nous nous sommes également intéressés à la synthèse des sulfoxydes correspondants qui sont des intermédiaires de l'oxydation des sulfures en sulfones. Ces sulfoxydes possèderaient également des propriétés pharmacodynamiques intéressantes comme dépresseurs du système nerveux central, sédatifs et hypnotiques, tranquillisants mineurs (3).

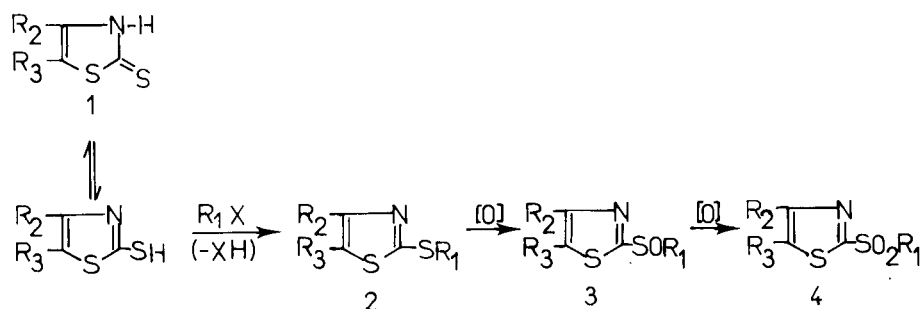
Parmi les différentes voies décrites dans la littérature pour accéder aux thiazolylsulfones (3, 4, 5, 6, 7, 8), nous avons retenu l'action de l'acide *méta* chloroperbenzoïque sur les alkylthio-2 thiazoles car outre un emploi aisé, cette méthode permet d'accéder aux sulfoxydes. Les sulfures de thiazolyl-2 ont été obtenus soit pour (2a-2c) à partir des  $\Delta$ -4 thiazolines thiones-2 et des iodures d'alkyle (9) soit pour 2d-2f par catalyse par transfert de phase à partir des bromures d'alkyle correspondants en présence de bromure de tétrabutylammonium ou de

chlorure de triéthylbenzylammonium comme catalyseur (10). La synthèse des mercapto-2 aryl-4 thiazoles et de leurs dérivés méthylés a été décrite précédemment (11). Les sulfoxydes (3) sont aisément préparés en traitant à froid (0-4°) en solution diluée dans le chlorure de méthylène, les sulfures correspondants (2) par un équivalent d'acide *méta* chloroperbenzoïque. Ne disposant que de faibles quantités de thiométhyl-2 aryl-4 thiazoles, nous n'avons préparé que les sulfones correspondantes (4h-4k) mais les sulfoxydes intermédiaires (3h-3k) ont pu facilement être mis en évidence par chromatographie en couche mince. La synthèse des sulfones (4a-4l) a été réalisée soit à partir des sulfoxydes, soit directement à partir des sulfures en traitant ces derniers, à température ordinaire par un excès d'acide *méta* chloroperbenzoïque.

Les structures des sulfoxydes 3 et des sulfones 4 ont été établies à partir d'un certain nombre de données chromatographiques et spectroscopiques.

En chromatographie en couche mince, les différences de mobilité entre les sulfoxydes (3) et les sulfones (4) sont conformes à la différence d'énergie d'adsorption de ces groupements (12). On constate lorsque l'on passe du dérivé méthylé aux dérivés alkylés supérieurs 3b-3e une

Schéma 1



| 1, 2, 3, 4 | R <sub>1</sub>    | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> |
|------------|-------------------|----------------|----------------|
| a          | Me                | H              | H              |
| b          | Et                | H              | H              |
| c          | iPr               | H              | H              |
| d          | Allyl             | H              | H              |
| e          | nBu               | H              | H              |
| f          | PhCH <sub>2</sub> | H              | H              |

| 1, 2, 3, 4 | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub>                             | R <sub>3</sub> |
|------------|----------------|--|----------------|
| g          | Me             | Ph   | H              |
| h          | Me             | <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | H              |
| i          | Me             | <i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | H              |
| j          | Me             | <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | H              |
| k          | Me             | Ph   | Ph             |
| l          | Me             | [benzo-4,5]                                |                |

Tableau I

| Composés 2 | F ou Eb (Torr) | Ref   | Rdt (%) | Formule brute   | Analyse |        | ccm (a) | cpv (b) | rnm <sup>1</sup> H (δ ppm/TMS) (deutérioréforme)  |
|------------|----------------|-------|---------|---|---------|--------|---------|---------|---|
|            |                |       |         |   | Calcd.  | Trouvé |         |         |   |
|            |                |       |         |   | C       | H      |         |         |   |
| 2a         | 91/10          | (20a) | 85      | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub><br>(131.2)  | 36.6    | 3.8    | 0.33    | 0       | 7.61 (d, J = 3); 7.15 (d, J = 3); 2.65 (s, 3H).   |
| 2b         | 87-80/12       | (21)  | 90      | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub><br>(145.2)  | 41.4    | 4.86   | 0.24    | -0.15   | 7.65 (d, J = 3); 7.17 (d, J = 3); 3.25 (q, 2H); 1.4 (t, 3H).                              |
| 2c         | 66/5           | (22)  | 80      | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub><br>(159.3)  | 45.2    | 5.7    | 0.16    | -0.3    | 7.73 (d, J = 3); 7.25 (d, J = 3); 3.8 (sept, 1H); 1.43 (d, 6H, J = 7).                    |
| 2d         | 121            | (20b) | 87      | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub><br>(157.25) | 45.8    | 4.8    | 0.20    | -0.33   | 7.53 (d, J = 3); 7.06 (d, J = 3); 5.85 (m, 1H); 5.4 (d, 1H, J = 18); 5.0 (d, 1H, J = 10). |
| 2e         | 16/2           | (22)  | 85      | C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub><br>(173.3) | 48.5    | 6.4    | 0.05    | -0.46   | 7.62 (d, J = 3); 7.15 (d, J = 3); 3.2 (t, 2H); 1.9-1.1 (m, 4H); 0.9 (t, 3H).              |
| 2f         | 16/2           | (22)  | 85      | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub><br>(207.3) | 57.9    | 4.4    | 0.10    | -0.4    | 7.45 (d, J = 3); 6.85 (d, J = 3); 7.3-7.0 (m, 5H); 4.23 (s, 2H).                          |

(a) et (b) cf. Partie expérimentale pour la signification de ces valeurs.

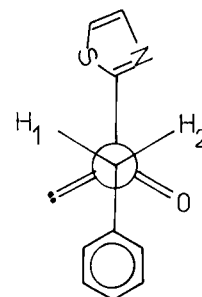
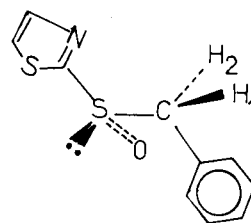


Schéma 2

3f

diminution d'énergie d'adsorption due à l'effet stérique de ces groupements, analogue à celle observée dans la série des alkyl-2 ou alkyl-4 thiazoles (13). Un comportement identique est observé dans le cas des sulfones.

Les sulfoxydes et sulfones bien que thermiquement stables dans les conditions de la cpv se prêtent difficilement aux analyses chromatographiques en phase gazeuse par suite d'effets de trainée importants. Nous avons pu néanmoins relever les indices de Kováts (14) de quelques sulfones (4) et sulfures (2). Ces indices ont, en effet, des propriétés additives qui peuvent être mises à profit pour vérifier la structure des produits obtenus.

En ir (en solution dans le dichlorométhane, ou en pastille de bromure de potassium) les  $\nu$  SO entre 1055-1060  $\text{cm}^{-1}$  et  $\nu$  SO<sub>2</sub> entre 1315-1320 et entre 1150-1160  $\text{cm}^{-1}$  (15) confirmer la présence de ces groupements. Dans tous ces spectres, on observe en outre les trois bandes caractéristiques de vibration du noyau thiazolique à 1470-1480 (W<sub>1</sub>), 1370-1380 (W<sub>2</sub>) et 1310-1320  $\text{cm}^{-1}$  (W<sub>3</sub>), les vibrations de déformation dans le plan  $\delta$  (C-H)<sub>4</sub> à 1140-1150 et  $\delta$  (C-H)<sub>5</sub> à 1060-1080  $\text{cm}^{-1}$  pour les dérivés 3a-3f et 4a-5f (16).

Ces structures ont, en outre, été confirmées par les spectres rnm; dans les thiométhyl-2 thiazoles (2a, 2g-2l), le glissement chimique du méthyle ( $\delta \cong 2.65$  ppm) n'est pas perturbé par les substituants en position -4 ou -4,5 du cycle thiazolique. Ce signal est déplacé vers les champs faibles dans les méthylsulfines (3) ( $\delta \cong 3.05$  ppm) et a fortiori dans les méthylsulfones (4) ( $\delta = 3.36-3.4$  ppm). Il est également indépendant dans ces deux cas de la nature des substituants sur le cycle thiazolique. De même, les déplacements chimiques des protons en -4 et en -5 du cycle thiazolique sont indépendants de la nature des substituants alkyles portés par le soufre exocyclique. Ces deux signaux sont également déplacés vers les champs faibles lorsque l'on passe des sulfures aux sulfoxydes et aux sulfones. La non équivalence des protons méthyléniques dans les sulfoxydes signalée dans la littérature (17) a également été observée. Le cas le plus simple est celui du benzylsulfinyl-2 thiazole (3f) pour lequel les deux protons méthyléniques sortent sous forme de deux doublets à 4.45 et 4.2 ppm avec une constante de couplage J = 13 Hz.

Dans le dérivé sulfonique correspondant (**4f**), les deux protons méthyléniques ont le même glissement chimique et sont faiblement couplés entre eux. Cette non équivalence des protons  $CH_2$  a également été observée avec les composés **3b**, **3d** et **3e**. Dans le cas de l'isopropyle (**3d**), les deux méthyle sortent sous forme de doublets rapprochés.

La caractéristique essentielle des spectres de masse des alkylsulfonyl-2 thiazoles (**4**) dans lesquels  $R_1 = Et, iPr, N-Bu$  etc... est un réarrangement de Mac Lafferty conduisant au cation thiazolium et aux fragments caractéristiques du cycle thiazolique à  $m/e = 85, 58$  et  $57$  (18).

On retrouve ces fragments mais avec une intensité beaucoup plus faible dans le cas où  $R_1 =$  allyle et benzyle. Dans ce dernier cas, le pic de base est l'ion tropylium à  $m/e = 91$ . L'autre mode de fragmentation que l'on observe principalement avec la méthylsulfone (**4a**) et à un degré moindre avec l'éthylsulfone (**4b**) est une perte de radical  $SMe$  sans doute à partir d'un intermédiaire sulfinat (voie C). Une réaction intéressante de ces sulfones est la substitution homolytique du groupement alkylsulfonyle par des radicaux à caractère nucléophile (19).

#### PARTIE EXPERIMENTALE (23)

##### 1. Analyses.

Les points de fusion ont été relevés sur un banc de Kofler. Les analyses chromatographiques en couche mince cem ont été réalisées sur des plaques de  $5 \times 20$  de silice Merck HF 254 + 366

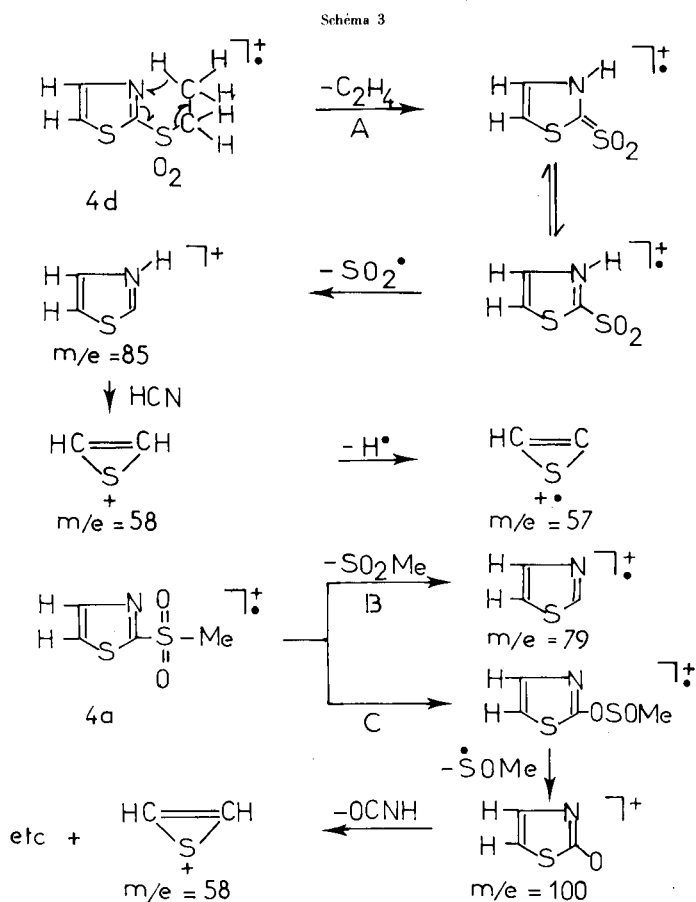


Tableau 2

Alkylsulfoxydes-2 thiazoles (**3**)

| Composés  | F             | Rdt (%) | Formule brute  | Analyse        |              | cem<br>R' <sub>M</sub> | ir (cm <sup>-1</sup> ) | rnn <sup>1</sup> H (δ ppm/TMS)<br>(deutériochloroforme)                                 |
|-----------|---------------|---------|--|----------------|--------------|------------------------|------------------------|---|
|           |               |         |  | Calcd.         | Trouvé       |                        |                        |   |
|           |               |         |  | C              | H            |                        |                        |   |
| <b>3a</b> | liq. sirupeux | 85      | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub> O<br>(147.22)  | 32.63<br>32.46 | 3.42<br>3.34 | 0.55                   | 1060                   | 8.0 (s, 1H); 7.72 (s, 1H); 3.05 (s, 3H)   |
| <b>3b</b> | liq. sirupeux | 90      | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> O<br>(161.24)  | 37.24<br>37.05 | 4.37<br>4.29 | 0.47                   | 1060                   | 7.9 (s, 1H); 7.62 (s, 1H); 3.a (qd, 2H); 1.2 (t, 3H).                                   |
| <b>3c</b> | liq. sirupeux | 87      | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> O<br>(175.27)  | 41.12<br>40.97 | 5.17<br>5.07 | 0.31                   | 1055                   | 8.0 (s, 1H); 7.7 (s, 1H); 3.3 (sept, 1H); 1.37 (d, 3H); 1.23 (d, 3H, J = 7).            |
| <b>3d</b> | 78-80         | 85      | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> O<br>(173.26)  | 41.6<br>41.45  | 6.4<br>6.3   | 0.58                   | 1060                   | 7.98 (s, 1H); 7.74 (s, 1H); 5.8 (m, 1H); 5.37 (d, 1H, J = 8); 5.28 (d, 1H, J = 18).     |
| <b>3e</b> | liq. sirupeux | 85      | C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> O<br>(189.3)  | 44.41<br>44.19 | 5.86<br>5.75 | 0.22                   | 1060                   | 7.96 (s, 1H); 7.71 (s, 1H); 3.14 (2t, 2H); 2.0-1.1 (m, 4H); 0.9 (t, 3H).                |
| <b>3f</b> | liq. sirupeux | 80      | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> O<br>(223.32) | 53;78<br>53.57 | 4.06<br>3.97 | 0.42                   | 1060                   | 7.95 (s, 1H); 7.52 (s, 1H); 7.4-7.0 (m, 5H); 4.45 (d, 1H, J = 13); 4.2 (d, 1H, J = 13). |
| <b>3g</b> | 78-80         | 90      | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> O<br>(223.32) | 53.78<br>53.55 | 4.06<br>3.90 | 0.24                   | 1065                   | 8.0-7.8 (m, 2H); 7.5-7.2 (m, 4H); 3.08 (2, 3H).   |
| <b>3l</b> | 66-68         | 80      | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> O<br>(197.28)  | 48.7<br>48.4   | 4.09<br>3.95 | 0.52                   | 1060                   | 8.2-7.9 (m, 2H); 7.7-7.4 (m, 2H); 3.05 (s, 3H).   |

Tableau 3  
Alkylsulfonyl-2 thiazoles (4)

| Composés  | F             | Rdt (%) | Formule brute  | Analyse        |              | cm (a)<br>R <sub>M</sub> | cpv (b)<br>I   | Δ    | ir<br>ν (cm <sup>-1</sup> ) | rmn <sup>1</sup> H (deutériorchloroforme)  | sm m/e (abondance relative) (c)  |
|-----------|---------------|---------|--|----------------|--------------|--------------------------|----------------|------|-----------------------------|--|--|
|           |               |         |  | Calcd.         | Trouvé       |                          |                |      |                             |  |  |
|           |               |         |  | C              | H            |                          |                |      |                             |  |  |
| <b>4a</b> | 58-60         | 85      | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(163.22)     | 29.43<br>29.22 | 3.09<br>2.95 | 0.01                     | 1340           | 610  | 1165, 1315                  | 8.05 (s, 1H); 7.76 (s, 1H); 3.36 (s, 3H)   | <b>163</b> (27), 148 (M <sup>+</sup> - Me, 4.6), 100 (100), 79 (M <sup>+</sup> - SO <sub>2</sub> Me, 20), 58 (29), 57 (23), 56 etc |
| <b>4b</b> | liq. sirupeux | 85      | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(177.25)     | 33.88<br>33.43 | 3.98<br>3.87 | -0.02                    | 1450           | 720  | 1160, 1320                  | 8.02 (s, 1H); 7.78 (s, 1H); 3.4 (q, 2H); 1.3 (t, 3H)   | <b>177</b> (3), 149 (M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 18), 100 (7.5), 85 (100), 58 (37.5)                          |
| <b>4c</b> | liq. sirupeux | 80      | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(191.27)     | 37.68<br>37.33 | 4.74<br>4.68 | -0.13                    | 1500           | 770  | 1150, 1320                  | 8.05 (s, 1H); 7.82 (s, 1H); 3.6 (sept, 1H); 1.35 (d, 6H, J = 7)  | <b>192</b> (3), 191, 149 (M <sup>+</sup> - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 8.5), 132, 126, 112, 85 (100), 64 (58 (10), 43 (22))    |
| <b>4d</b> | 54-56         | 90      | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(189.26)     | 38.08<br>37.95 | 3.73<br>3.64 | -0.03                    | 1470           | 740  | 1160, 1320                  | 8.05 (s, 1H); 7.8 (s, 1H); 5.85 (m, 1H); 5.37 (dd, 1H, J = 10); 5.25 (dd, 1H, J = 18); 4.15 (d, 2H, J = 7) | <b>173</b> (5), 149, 124 (100), 99 (15), 85 (16), 64 (10), 58 (30)   |
| <b>4e</b> | liq. sirupeux | 70      | C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(205.3)     | 40.95<br>40.6  | 5.4<br>5.32  | -0.30                    | 1630           | 900  | 1160, 1320                  | 8.05 (s, 1H); 7.78 (s, 1H); 3.4 (t, 2H); 2.0-1.1 (m, 4H); 0.88 (t, 3H)                                     | <b>207</b> (5), 176, 149 (15), 131 (12), 126, 113 (27), 85 (100), 58 (20), 57 (25)   |
| <b>4f</b> | 68-70         | 90      | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(239.32)    | 50.19<br>50.05 | 3.8<br>3.72  | -0.09                    | 1750           | 1020 | 1165, 1325                  | 7.95 (s, 1H); 7.52 (s, 1H); 7.4-7.0 (m, 5H) 4.45 (d, 1H, J = 13); 4.2 (d, 1H, J = 13)                      | <b>239</b> , 207, 174 (22), 156, 139, 91 (100), 85 (7), 65 (13), 58 (6)  |
| <b>4g</b> | 124-126       | 95      | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(239.32)    | 50.19<br>49.92 | 3.8<br>3.71  | -0.74                    | 2060<br>(220°) |      | 1150, 1330                  | 8.0-7.2 (m, 6H); 3.38 (s, 3H)  |  |
| <b>4h</b> | 116-118       | 85      | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl<br>(273.76) | 43.87<br>43.52 | 2.94<br>2.78 | -0.87                    |                |      | 1150, 1320                  | 8.0-7.7 (m, 3H); 7.5-7.3 (m, 2H); 3.39 (s, 3H)   |  |
| <b>4i</b> | 128-130       | 85      | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br<br>(318.22) | 37.74<br>36.95 | 2.53<br>2.45 | -0.87                    |                |      | 1150, 1320                  | 8.2-7.3 (m, 5H); 3.4 (s, 3H)   |  |
| <b>4j</b> | 120-122       | 80      | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(269.34)   | 49.05<br>48.90 | 4.11<br>4.02 | -0.45                    |                |      | 1130, 1320                  |  |  |
| <b>4k</b> | 135-137       | 87      | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(315.41)   | 60.93<br>60.61 | 4.15<br>4.02 | -0.64                    |                |      | 1150, 1320                  | 8.3-7.3 (m, 10H); 3.4 (s, 3H)  |  |
| <b>4l</b> | 80-82         | 85      | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(213.28)     | 45.05<br>44.85 | 3.31<br>3.18 | -0.27                    |                |      | 1150, 1320                  | 8.3-7.8 (m, 2H); 7.8-7.4 (m, 2H); 3.4 (s, 3H)  |  |

(a) et (b) cf. Partie expérimentale pour la signification de ces valeurs. (c) Les pics moléculaires sont en gras et nous indiquons entre parenthèses les intensités relatives supérieures à 10 à l'exception des fragments caractéristiques.

élucées avec le benzène pour les sulfures (Tableau 1) et avec le benzène additionné de 25% d'acétate d'éthyle pour les sulfoxydes et sulfones.

La révélation a été effectuée en uv à 254 nm ou par pulvérisation d'acide phosphomolybdique: les sulfoxydes sont colorés en bleu après chauffage (5 mn, 110°) tandis que la coloration des sulfones est plus atténuée. Les paramètres chromatographiques ont été déterminés selon la méthode de Snyder (12)  $\xi = 1.1$ ,  $\alpha = 0.6$ ,  $p = -1.2$ ,  $\epsilon^0 = 0.25$  (benzène) et 0.33 (benzène-acétate d'éthyle 4:1). Les  $R'_M$  ont été calculés à l'aide de la relation  $R'_M = \log_{10} [(1/\xi R_F) - 1]$  et les variations d'énergie d'adsorption  $\Delta S^0$  (par rapport au dérivé méthylé de la série considérée) par la relation  $\Delta S^0 = \Delta R'_M/\alpha$ . Les analyses chromatographiques en phase gazeuse cpv ont été réalisées sur un Intersmat IGC 15 équipé d'un intégrateur Vidar-Autolab, sur une colonne 1/8" desilicone SE 30 à 5% sur chromosorb W AW HMTS 80/100 mesh de 2 m de long; débit 30 ml/mn; température entre 150 et 220°. Les indices de Kováts I des sulfures 2 et des sulfones 4 ont été déterminés à l'aide de la formule:

$$I = 200 \frac{\log(t'_R)_x - \log(t'_R)_z}{\log(t'_R)_z + 2 - \log(t'_R)_z} + 100z$$

dans laquelle  $(t'_R)_x$ ,  $(t'_R)_z + 2$  et  $(t'_R)_z$  représentent les temps de rétention réduit du produit x et ceux des alcanes à z + 2 et z atomes de carbone à la température considérée (150° pour les sulfures 180° et 220° pour les sulfones). Les incréments de rétention  $\Delta I$  des groupements  $-S(O)_nR^1$  (n = 0 et 2) sont donnés par rapport au thiazole dont l'indice de Kováts sur cette colonne est de 730. Les valeurs trouvées sont conformes aux valeurs calculées par additivité à l'aide de la relation:

$$\Delta I[-S(O)_nR^1] = I[-S(O)_n] + I(R^1)$$

dans laquelle  $I(S) = 225$ ,  $I(SO_2) = 515$  et  $I(R^1)$  représente les indices de Kováts du soufre, du groupement sulfonyle et des groupements alkyle correspondants déterminés sur cette même colonne. Les spectres en rmn protonique ont été relevés sur un appareil Perkin-Elmer R-32 à 60 MHz, dans le deutériochloroforme comme solvant. Les glissements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne et les constantes de couplage J sont en Hertz. L'aspect des signaux est désigné par les abréviations suivantes: s (singulet), d (doublet), dd (doublet dédoublé), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet) sept (septuplet). Les spectres ir ont été relevés sur un Perkin-Elmer 237 en solution dans le dichlorométhane; les spectres de 4a et 4g ont également été enregistrés en pastilles de bromure de potassium sur un Perkin-Elmer 225. Les spectres de masse de 4a-4f ont été enregistrés sur un appareil Mat 111 à 80 eV couplé avec un chromatographe Varian-Aerograph modèle 1400 équipé d'une colonne de silicone SE 30 à 3%.

## 2. Synthèses.

### Alkylthio-2 thiazoles (2).

Les alkylthio-2 thiazoles (2a-2c) ont été obtenus en traitant le mercapto-2 thiazole (0.1 mole) Rdt. (85%), F = 78° (8, 17) par les iodures d'alkyle correspondants (0.2 mole) à reflux pendant 30 mn (9). On reprend par l'eau froide et l'huile rouge qui se sépare est extraite à l'éther, les thioéthers sont distillés sous vide, les rendements globaux sont de l'ordre de 80% (cf. Tableau 1). Pour les composés 2d-2f, la méthode précédente a été modifiée: on dissout 0.1 mole de mercapto-2 thiazole (11.7g) dans 30 ml de soude à 50%; à cette solution on ajoute successivement 200 ml de benzène, 0.12 mole d'halogénure d'alkyle (bromure d'allyle,

bromure de n-butyle ou chlorure de benzyle) et 2 g de bromure de tétrabutylammonium utilisé comme catalyseur. Le mélange précédent est laissé sous agitation une nuit à température ambiante. La solution benzénique est décantée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après élimination du benzène à l'évaporateur rotatif, les produits obtenus sont purifiés soit par distillation sous vide (ex: 2d, Rdt = 85%, Eb 118-120°/25 torr), soit par chromatographie sur colonne de silice 60 Merck élue à l'éther de pétrole, l'analyse en plaque montre que les produits ainsi obtenus sont purs. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le Tableau 1. Les thiométhyl-2 aryl-4 thiazoles (2g-2i) et le thiométhyl-2 diphenyl-4,5 thiazole (2k) ont été préparés par action du sulfate de méthyle sur les mercapto-2 thiazoles correspondants en milieu sodique (11).

### Alkylsulfoxy-2 thiazoles (3) (Tableau 2).

A une solution de 2 (0.02 mole) dans le chlorure de méthylène (100 ml) refroidie dans un bain d'eau glacée, on ajoute goutte à goutte, sous agitation, une solution d'acide méta chloroperbenzoïque dans le chlorure de méthylène (soit 4 g dans 100 ml). A la fin de l'addition du peracide, le mélange réactionnel est filtré pour éliminer une partie de l'acide méta chloroperbenzoïque qui a précipité, puis lavé soigneusement avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre, le chlorure de méthylène est éliminé sous vide à l'évaporateur rotatif. Les sulfoxydes sont obtenus avec un rendement de 80 à 90%. Leurs caractéristiques physicochimiques et chromatographiques sont rassemblées dans le Tableau 2.

### Alkylsulfonyl-2 thiazoles (4).

A une solution de 0.02 mole de thioether (2) dans le chlorure de méthylène (100 ml) on ajoute à température ordinaire et sous agitation l'acide méta chloroperbenzoïque en excès (0.05 mole) par petites pincées. La réaction est très rapide et exothermique. La disparition du thioether et du sulfoxyde intermédiaire est contrôlée en plaques et la quantité de peracide est ajustée, si besoin est pour obtenir pour obtenir une oxydation complète. Le mode de séparation est ensuite identique à celui décrit précédemment pour les sulfoxydes. Les caractéristiques physiques, chromatographiques et spectroscopiques sont rassemblées dans le Tableau 3.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (\*) Auteur auquel on adressera une éventuelle correspondance.
- (1) P. D. Magnus, *Tetrahedron*, **33**, 2019 (1977).
  - (2) G. C. Barret, "Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium", *Specialist Periodical Reports*, The Chemical Society, London, **1**, 71 (1970); *ibid.*, **2**, 35 et 57 (1973); *ibid.*, **3**, 37 et 52 (1975).
  - (3) T. E. Jackson, U. S. Patent 3.388.870, 10 Juin 1975; *Chem. Abstr.*, **83**, 11.4383w (1975).
  - (4) H. Larive, P. Collet, R. Dennilauler, *Bull. Soc. Chim. France*, 1443 (1956); *Chem. Abstr.*, **51**, 3591 (1957).
  - (5) C. S. Mahajanshetti et K. S. Nargund, *J. Indian Chem. Soc.*, **29**, 427 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 1448 (1963); P. Van Zweiten, M. Gerstenfeld et H.O. Huisman, *Rec. Trav. Chim.*, **81**, 604 (1962); *Chem. Abstr.*, **57**, 16.547 (1962).
  - (6) E. M. Gibbs et F. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 925 (1945); *Chem. Abstr.*, **40**, 1830 (1946).
  - (7) South African Patent 68 00 250; *Chem. Abstr.*, **70**, 68 352 (1969).
  - (8) U. S. Patent 2.246.397, 26 Août 1947.
  - (9) M. Chanon, Thèse Sciences, Marseille (1967).
  - (10) Mme P. Hassanaly, G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger,

*Helv. Chim. Acta*, sous presse.

(11) G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. France*, 2498 (1963).

(12) L. R. Snyder, "Principles of Adsorption Chromatography", M. Dekker, New York, N.Y., 1968; G. Vernin, "La Chromatographie en Couche Mince, ses Techniques et Applications en Chimie Organique". Dunod, Paris, 1970.

(13) G. Vernin, *J. Chromatog.*, **46**, 48 (1970).

(14) K. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1915 (1958).

(15) L. J. Bellamy, "The Infrared of Complex Molecules", J. Wiley and Sons, Londres, New York, N.Y., (1958), p. 357 et 360.

(16) G. Davidovics, C. Garrigou-Lagranche, J. Chouteau et J. Metzger, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1477 (1967); G. Davidovics, thèse Sciences, Marseille (1969).

(17) H. J. Backer et J. A. K. Buisman, *Rec. Trav. Chim.*, **64**, 102 (1945).

(18) G. M. Clarke, R. Grigg et P. H. Williams, *J. Chem. Soc. (B)*, 339 (1966); A. Friedman, G. Salmona, G. Curet, R. Phan Tan Luu et J. Metzger, *Compt. Rend.*, **249**, 273 (1969); J. P. Aune et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. France*, 3536 (1972); B. R. Webster et J. M. Rix, *Org. Mass. Spectrom.*, **5**, 311 (1971); R. G. Buttery, L. C. Ling et R. E. Lundin, *Agr. Food. Chem.*, **21**, 488 (1973); G. Vernin et J. Metzger, *J. Chim. Phys.*, **6**, 865 (1974).

(19) M. Fiorentino, L. Testaferri, M. Tiecco et L. Troisi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **76**, 316 (1977).

(20a) D. S. Noyce et S. A. Fike, *J. Org. Chem.*, **38**, 3318 (1973); (b) U. S. Patent 3.228.952; *Chem. Abstr.*, **64**, 12.680, (1966).

(21) Belgian Patent 625.887; *Chem. Abstr.*, **59**, 11500 (1963).

(22) P. Bastianelli, M. Chanon et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. France*, 1948 (1967); M. Chanon et J. Metzger, *ibid.*, **7**, 2842 (1968).

(23) Cette étude a été réalisée avec la collaboration technique de Mmes G. Vernin et R. M. Zamkotsian.

#### English Summary.

The alkylation of  $\Delta^4$ -thiazoline-2-thiones under phase transfer catalysis conditions leads to the corresponding thioethers in good yields. The oxidation of 2-alkylthiazoles with *m*-chloroperbenzoic acid leads to the corresponding sulfoxides or sulfones depending on experimental conditions in yields of about 80-90%. The characteristic glc, tlc, ir,  $^1\text{H}$  nmr and ms data are reported for most of the compounds studied.