

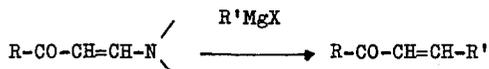
REACTIONS DES ORGANO-MAGNESIENS SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES.
 p-METHOXYPHENYL-6 p-METHOXYTHIOBENZOYL-3 DIHYDRO-2,3 4H-THIOPYRANES.

Jean-Paul PRADERE, Gilles BOUET et Hervé QUINIOU

Laboratoire de Chimie Organique 2, U.E.R. de Chimie, 44-NANTES (France).

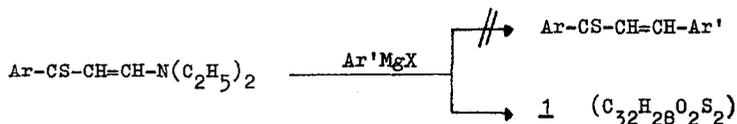
(Received in France 10 July 1972; received in UK for publication 13 July 1972)

Nous avons essayé d'étendre la réaction de BENARY-CUVIGNY-NORMANT (1,2).



aux vinylogues de thioamides.

Le bromure de phénylmagnésium est opposé à la N,N-diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-1 propènethione-1 (3). La thiochalcone espérée, de formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OS}$, n'a pas été obtenue, mais on a isolé un composé bleu 1, fondant à 151-152°, répondant à la formule dimère $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_2$.



Ar = p- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, Ar' = C_6H_5 .

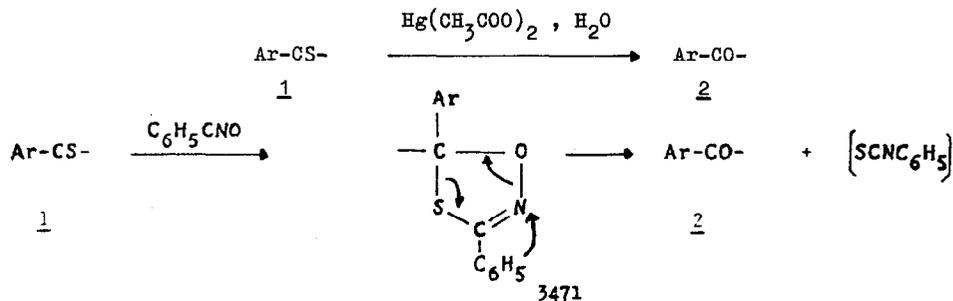
Analyse centésimale de 1 :

Calc. % C 75,55 H 5,54 S 12,60 O 6,29

Tr. 75,38 5,45 12,71 6,83

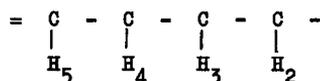
Masse molaire calculée : 508 ; masse molaire déterminée par osmométrie : 499 ± 15 .

La présence d'un groupement thiocarbonyle a été mise en évidence par "oxydation" de 1 à la fois par l'acétate mercurique et l'oxyde de benzonitrile (4,5) :



Le spectre IR de 1 ne comporte aucune bande d'absorption entre 1610 et 2800 cm^{-1} . Le spectre IR de 2 comporte une bande de moyenne intensité à 1655 cm^{-1} , attribuable à la vibration de valence d'un carbonyle. L'analyse centésimale de 2 confirme, par rapport à 1, le remplacement d'un atome de soufre par un atome d'oxygène et la rétention de l'autre atome de soufre. Le groupement fonctionnel SH n'ayant pas été mis en évidence par ailleurs (en particulier pas de doublement de la molécule en disulfure sous l'action des oxydants usuels du groupement SH), le second atome de soufre ne peut entrer dans la molécule 1 qu'à l'état de thioéther.

Le spectre de RMN* de 1 (l'analyse du spectre a été facilitée par double irradiation) fait apparaître deux systèmes bien distincts AA'BB' correspondant aux huit protons de deux substituants $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ non équivalents (interprétés comme des systèmes A_2B_2 : 6,82 (d), 7,42 (d), $J = 8,6 \text{ Hz} : 2 \text{ Hm et } 2 \text{ Ho}$ respectivement de $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ attribués d'après (6) ; 6,84 (d), 7,76 (d), $J = 9 \text{ Hz} : 2 \text{ Hm et } 2 \text{ Ho}$ respectivement de $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$). Le doublement de la molécule escomptée se confirme par ailleurs dans le restant du spectre : 6,91 à 7,33 (m) : 10 H des 2 C_6H_5 ; 3,76 (s) et 3,82 (s) : 3 H par signal de CH_3O ; 3 H aliphatiques et 1 H éthylénique :



Déplacements chimiques $\times 10^{-6}$

H_2 : 1 doublet = 4,99

H_3 : 1 doublet dédoublé = 5,25

H_4 : 1 doublet dédoublé = 4,03

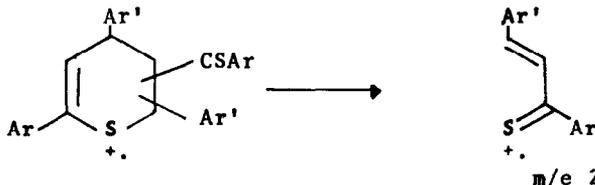
H_5 : 1 doublet = 6,23

$J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 11 \text{ Hz}$

$J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 3,6 \text{ Hz}$

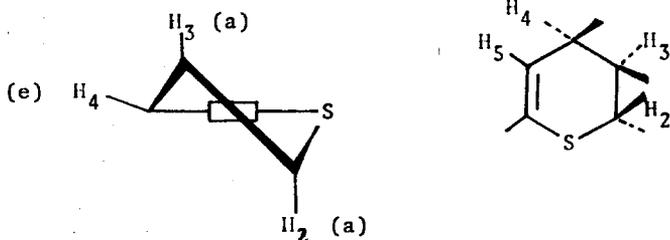
$J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$

Dans le spectre de masse de 1, le pic correspondant à l'ion moléculaire M^+ est absent en utilisant une énergie de faisceau de 70 e.v.. Le pic le plus abondant apparaît à m/e 254 et peut vraisemblablement être attribué à une réaction rétro DIELS-ALDER :



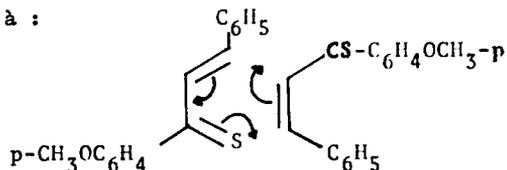
m/e 254

Il apparaît alors probable que l'on se trouve en présence d'un cycle dihydro-2,3 4H-thiopyrannique :

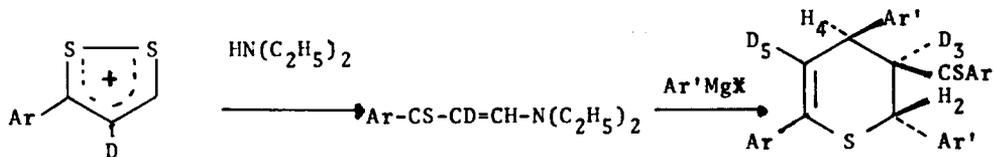


Les deux hydrogènes en 2 et 3, couplés de 11 Hz, sont en position trans (axial-axial) l'un par rapport à l'autre. La valeur élevée du couplage semble indiquer une quasi-rigidité de cette conformation. Les deux hydrogènes en 3 et 4, couplés de 3,6 Hz, sont en position cis (axial-équatorial) (7,8).

Sur les deux cyclisations possibles, le spectre de masse comportant à m/e 121 (intensité : 10 %) les fragments qui peuvent correspondre à $C_6H_5-C\equiv S^+$ conduit à accorder la préférence à :



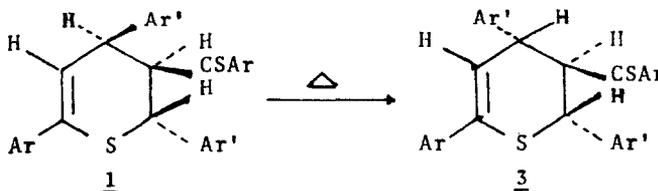
localisant le p-méthoxythiobenzoyl en position 3 du cycle plutôt qu'en position 2. Ceci a été confirmé par la synthèse d'un échantillon deutérié suivant (9) :



La deutériation est de 62 % pour le vinylogue de thioamide, de 50 % pour le composé cyclisé. Entre autre, la réduction de l'intensité des signaux des protons 3 et 5 ainsi que des couplages des protons 2 et 4 est en accord avec l'écriture ci-dessus.

Lorsque l'on chauffe le composé bleu 1, en solution ou sans solvant au-dessus de son point de fusion, il se transforme en un composé rouge 2 fondant à 172-173°. La transformation n'est pas réversible. L'analyse centésimale et la détermination de masse molaire montrent que 2 est isomère de 1.

Le spectre de RMN de 3 (de 4,46 à 5 : massif relatif à $H_2 + H_3 + H_4$ non analysable au premier ordre, à 6,16 : doublet de H_5 , $J_{H_4-H_5} = 2,2$ Hz) semble indiquer qu'il provient d'une épimérisation au niveau du carbone 4 conduisant à une structure moins encombrée où les groupements aromatiques liés à deux carbones voisins du cycle seraient en trans l'un par rapport à l'autre :



Par réaction de certains magnésiens, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ par exemple, sur le même vinylogue de thioamide, on obtient d'ailleurs directement sous forme d'huiles rouges des composés ayant le même type de spectre de RMN que 3.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. BENARY, Chem. Ber., 1931, 64, 2543.
- (2) T. CUVIGNY et H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1960, p. 515.
- (3) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1966, p. 1699.
- (4) M. BARD, D.E.A., Nantes, 1971.
- (5) C. METAYER et G. DUGUAY, C.R. Acad. Sci., 1971, 273 C, 1457.
- (6) J.C. MESLIN et H. QUINIOU, C.R. Acad. Sci., 1971, 273 C, 148.
- (7) E.J. COREY, E.M. PHILBIN et J.S. WHEELER, Tetrahedron Letters, 1961, 13, 429.
- (8) J.W. CLARK-LEWIS et L.M. JACKMAN, Proc. Chem. Soc., 1961, p. 165.
- (9) G. DUGUAY, Communication personnelle.
- (*) En RMN, le solvant utilisé est le deutérochloroforme. La position des signaux est donnée en ppm par rapport au tétraméthylsilane servant de référence interne.