

NOUVELLE SYNTHÈSE DES THIOPYRANNETHIONES-2 :
ACTION DE DITHIOLE-1,2 THIONES-3 SUR DES ENAMINES

par Fumio ISHII, Madeleine STAVAUX et Noël LOZAC'H*

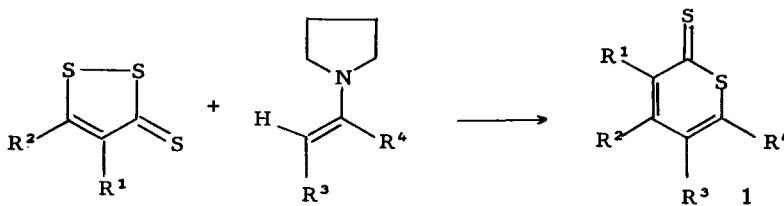
Département de Chimie de l'Université de CAEN,

Equipe associée au CNRS, n° 391 . 14032-CAEN-Cédex .

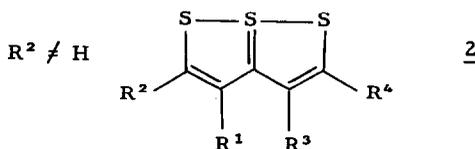
(Received in France 8 January 1975; received in UK for publication 24 March 1975)

Une des synthèses les plus importantes des thiopyrannethiones-2 est l'action du sulfure de carbone sur les diénamines (^{1,2}). Toutefois, la nature même de la réaction fait que l'on n'obtient que des thiopyrannethiones-2 ayant, en 3 et 5 d'une part et en 4 et 6 d'autre part, deux substituants identiques.

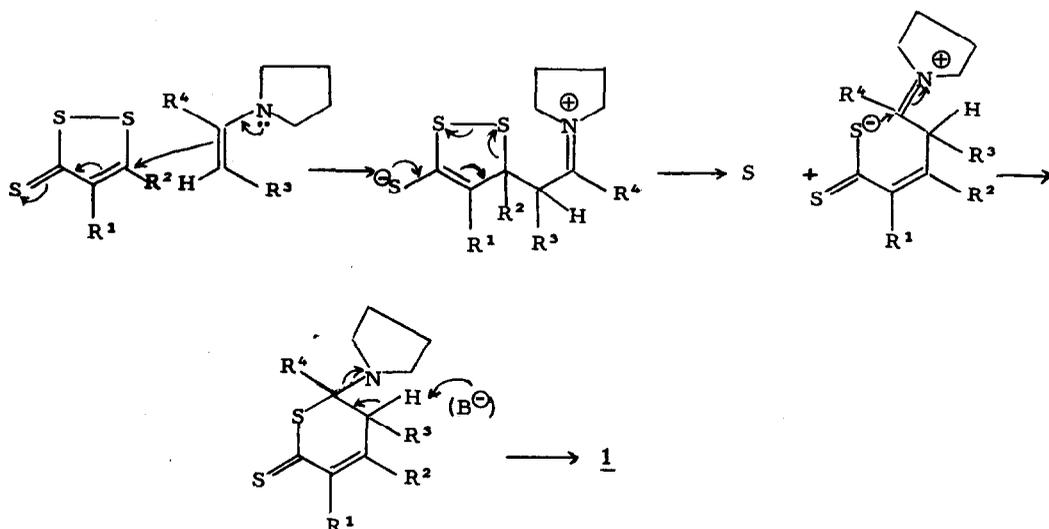
La réaction que nous décrivons ici entre les dithiole-1,2 thiones et les énamines constitue une synthèse générale de ce type de composés :



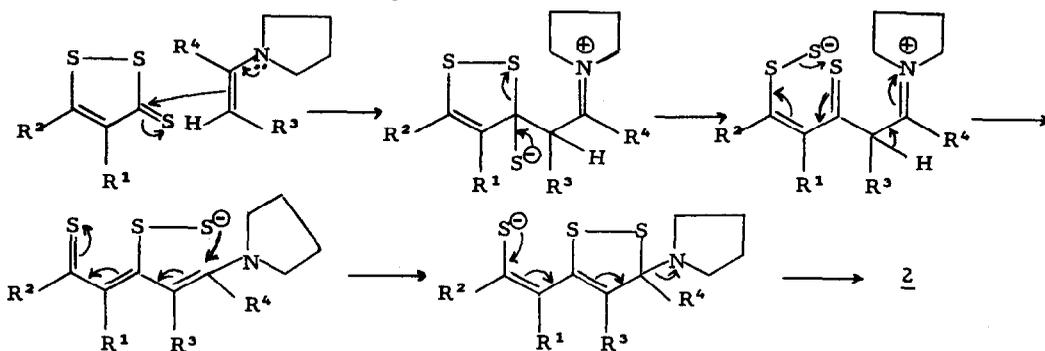
La thiopyrannethione-2 est obtenue seule, avec un assez bon rendement, lorsque la dithiole-1,2 thione-3 n'est pas substituée en 5 (R² = H) ; dans les autres cas, le rendement est faible et l'on obtient, en plus, un peu de trithia-1,6,6aλ⁶ pentalène :



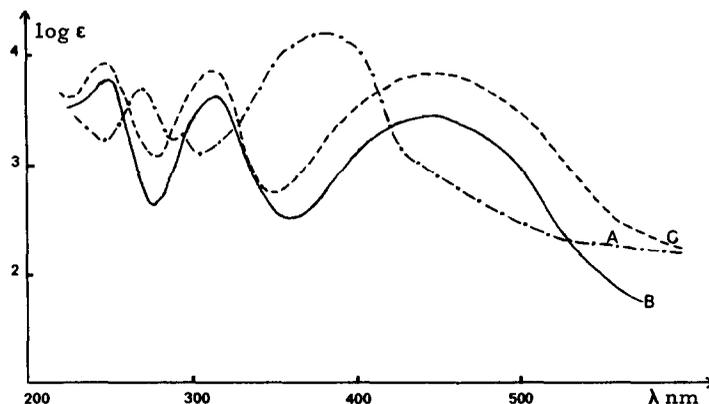
La formation de thiopyrannethione-2 1 s'explique aisément par une attaque en 5 de la dithiole-1,2 thione-3 par le doublet π de l'énamine :



Pour la formation de trithia-1,6,6a λ^4 pentalène 2, on peut envisager une attaque en 3 et un mécanisme tel que le suivant :



Pour les composés 1 la structure thiopyrannethione-2 a été retenue de préférence à thiopyrannethione-4 car les spectres d'absorption UV de nos produits présentent trois bandes d'absorption intense dans les régions 250, 310 et 430 nm ; celles-ci subissent un déplacement hypsochrome par effets de solvants de polarité croissante, ce qui est caractéristique des thiopyrannethiones-2, alors que les thiopyrannethiones-4 subissent un déplacement bathochrome (3,4).



Spectres d'absorption UV et visible : A, diméthyl-2,6 thiopyrannethione-4 ; B, diméthyl-3,5 thiopyrannethione-2 ; C, méthyl-6 tétrahydro-5,6,7,8 thio-1 chromène-thione-2 1c.

Les trithia-1,6,6a λ^4 pentalènes obtenus ont été identifiés avec des produits déjà préparés par une autre voie (^{5,6}).

Mode opératoire :

Toutes les dithiole-1,2 thiones-3 utilisées sont décrites de même que les énamines qui ont toutes été obtenues avec la pyrrolidine.

A 0,02 mole de dithiole-1,2 thione-3 dans 50 cm³ d'acétonitrile on ajoute 0,04 mole d'énamine. On agite, à température ambiante, en suivant la réaction par chromatographie sur couche mince, jusqu'à disparition de la dithiole-1,2 thione-3. S'il en reste encore après 3 heures on chauffe à 50° jusqu'à sa disparition, ce qui ne demande jamais plus d'une heure. La solution est concentrée, le résidu repris par du benzène est chromatographié sur gel de silice. Les trithia-1,6,6a λ^4 pentalènes sont élués à l'éther de pétrole (Eb = 60-70°), les thiopyrannethiones-2 avec un mélange en parties égales d'éther de pétrole et de benzène.

Les thiopyrannethiones-2 suivantes ont été ainsi préparées. A l'exception de celle pour laquelle une référence est donnée il ne semble pas qu'elles aient été décrites antérieurement. Elles ont donné, pour les éléments C,H,S, des résultats analytiques avec une erreur absolue inférieure à 0,3 %.

Réf.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	F°	Rdt %
<u>1a</u>	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		112-113	29
<u>1b</u>	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		83-84	23
<u>1c</u>	H	H	-CH ₂ - $\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}$ -CH ₂ -CH ₂ -		120-121	30
<u>1d</u>	H	H	-CH ₂ -CH ₂ - 		98-99	3

Réf.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	F ^o	Rdt %
<u>1e</u>	C ₆ H ₅	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		147	50
<u>1f</u>	C ₆ H ₅	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		102-103 (7)	51
<u>1g</u>	C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		117-118	50
<u>1h</u>	C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		117-118	43
<u>1i</u>	C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	H	CH ₃ -CH ₂	H	106-107	72
<u>1j</u>	C ₆ H ₅	H	CH ₃ -CH ₂	H	47-48	51
<u>1k</u>	H	C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		118-119	3
<u>1l</u>	H	C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -			0

Les trithia-1,6,6aλ⁶ pentalènes 2k et 2l sont obtenus avec des rendements respectifs de 1,6 et 0,5 %.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) R. MAYER, G. LABAN et M. WIRTH, Ann. 703, 140 (1967)
 (²) R. MAYER et K. GEWALD, Angew. Chem. internat. Edit., 6, 294 (1967)
 (³) J. FABIAN et G. LABAN - Tetrahedron, 25, 1441 (1969)
 (⁴) R. ZAHRADNIK, C. PARKANYI et J. KOUTECKY, Coll. Czech. chem. Commun., 27, 1242 (1962)
 (⁵) O. COULIBALY et Y. MOLLIER, Bull. Soc. chim. p. 3208 (1969)
 (⁶) R. PINEL, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim. p. 856 (1967)
 (⁷) S. SCHEITHAUER et R. MAYER, Z. chem. 9, 59 (1969).