

PREPARATION DE LA CYCLOBUTANETHIONE ;  
ETUDE DE SES SPECTRES.

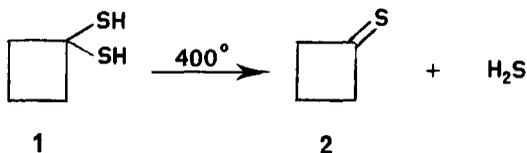
Daniel Paquer et Michel Vazeux

Laboratoire de Chimie - ERA 391 - Université, 14032 CAEN France.

(Received in France 3 May 1978; received in UK for publication 9 May 1978)

La sulfuration directe de cyclobutanones substituées par un mélange  $H_2S/HCl$  permet d'accéder aux cyclobutanethiones correspondantes (1). Toutefois cette méthode ne nous a pas permis de préparer la cyclobutanethione elle-même. En effet la sulfuration de la cyclobutanone conduit soit au gem-dithiol correspondant (en milieu basique) soit au trithiane-1,3,5 (en milieu acide) (2). Il nous a semblé important de pouvoir connaître le chef de file de cette série de composés et pour ce faire, nous avons utilisé une technique bien au point : la thermolyse sous vide avec un appareillage très proche de celui décrit pour des réactions rétrodiéniques (3).

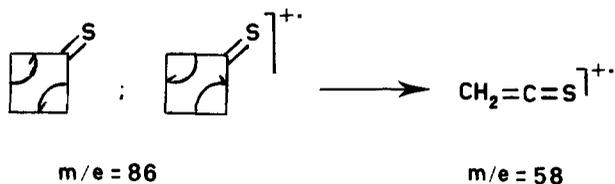
En effet la thermolyse à  $400^\circ C$ , sous une pression de  $10^{-1}$  torr, du gem-dithiol 1 permet d'obtenir la cyclobutanethione 2 :



Cette thiocétone 2, qui se présente sous la forme d'un liquide orangé, est récupérée à l'état solide dans un piège refroidi par de l'azote liquide qui se situe à la sortie du four servant à la thermolyse (4). A la fin de la réaction, le piège est scellé et conservé à  $-180^\circ C$  en attendant les diverses analyses. La cyclobutanethione 2 est un composé très instable qui se décompose immédiatement lorsque le tube récepteur revient à la température ordinaire ; c'est la thiocétone la plus instable que nous connaissions et sa vitesse de dégradation est largement supérieure à celle de la thioacétone réputée pourtant très peu stable.

Nous avons toutefois pu enregistrer la plupart des spectres de ce composé 2 en travaillant à basse température dans des tubes scellés sur le bâti de réception.

Spectre de masse (introduction directe de l'échantillon dans l'appareil). Ce spectre de la Cyclobutanethione, enregistré à 70 ev donne trois signaux importants :  $m/e = 86$  (52 %), 58 (100 %) et 34 (33 %). Le fragment 34 correspond très probablement au pic moléculaire de l'hydrogène sulfuré présent dans le milieu. La seule fragmentation importante observée correspond donc à la coupure classique d'une cyclobutanone (5) ou d'une cyclobutanethione substituée (1) :



Ce spectre de masse confirme également que seule la cyclobutanethione (ou des composés plus légers) est présente dans le tube récepteur de la thermolyse car aucun signal n'est observé en balayant le spectre jusqu'à des masses de 350, ce qui élimine la présence de dimère ou de trimère.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CS}_2$ ) et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) enregistrés à  $-70^\circ\text{C}$ .

La multiplicité des signaux du spectre de RMN  $^1\text{H}$  de la cyclobutanethione est très voisine de celle de la cyclobutanone (6). On observe deux multiplets centrés à 2,53 ppm (2H en 3) et 3,08 ppm (4H en 2) (7). Ce spectre se distingue facilement de celui du gem-dithiol de départ (2) par l'absence du signal des deux SH et par ailleurs il nous permet d'affirmer que la thermolyse est complète ou pour le moins supérieure à 95 %. Le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  confirme également la structure proposée car le carbone porteur du soufre est facilement identifié à 269 ppm, ce qui est en bon accord avec les valeurs observées pour les cyclobutanethiones substituées (1). Nous proposons pour les deux autres carbones les valeurs de 53 ppm ( $\text{C}_2$ ) et 15,5 ppm ( $\text{C}_3$ ) ; toutefois nous réservons cette attribution du fait que cette zone du spectre est très perturbée par des signaux "parasites" qui proviennent soit de l'ènethiol isomère soit d'une impureté.

Spectre U.V. (les solutions dans l'hexane sont faites sous vide à  $-70^\circ\text{C}$  et la solution froide est analysée immédiatement).

Ce dernier spectre confirme la présence du chromophore C=S avec une transition  $\pi^* \leftarrow n$  caractéristique à 495 nm (1,8).

En conclusion, la thermolyse sous vide du gem-dithiol 1 permet d'obtenir la cyclobutanethione, mais l'étude de ce composé s'avère très difficile du fait de son instabilité.

#### Références et notes

- (1) D. Paquer, M. Vazeux et P. Leriverend, Recueil Trav.Chim.Pays-Bas, (1978) sous presse.
- (2) C. Fournier, B. Lemarié, B. Braillon, D. Paquer et M. Vazeux, Org.Mag. Reso. 10, 20 (1977).
- (3) J.L. Ripoll, Bull.Soc.Chim.Fr. 2567 (1974).
- (4) Voir à ce sujet le schéma du montage dans la publication mentionnée ci-dessus.
- (5) H. Audier, J.M. Conia, M. Fétizon et J. Goré, Bull.Soc.Chim.Fr., 787, (1967).
- (6) B. Braillon, J. Salaun, J. Goré et J.M. Conia, Bull.Soc.Chim.Fr. 1981 (1964).
- (7) Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  indique la présence de protons éthyléniques qui pourraient provenir de l'ènethiol isomère de la cyclobutanethione ; toutefois nos données expérimentales sont trop peu nombreuses pour pouvoir confirmer ce point.
- (8) La valeur de  $\epsilon_{\text{max}}$  ne peut être mesurée, du fait de la connaissance trop peu précise du poids de produit dissout.