

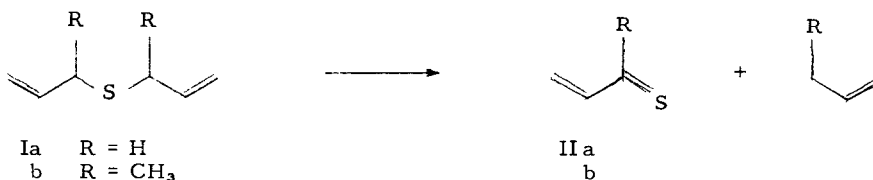
PREPARATION ET DIMERISATION DE LA BUTENE-3 THIONE-2
 ET DE LA METHYL-4 PENTENE-3 THIONE-2 (1)

P. Beslin, D. Lagain et J. Vialle

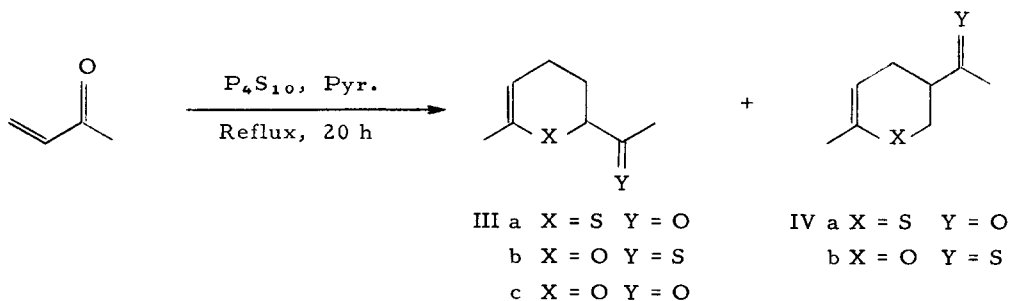
ERA 391 - Département de Chimie - Université - 14032 Caen - France

Abstract : 3-buten-2-thione and 4-methyl-3-penten-2 thione are prepared by a retro-Diels reaction using flash thermolysis technique. Their particular mode of dimerisation is elucidated.

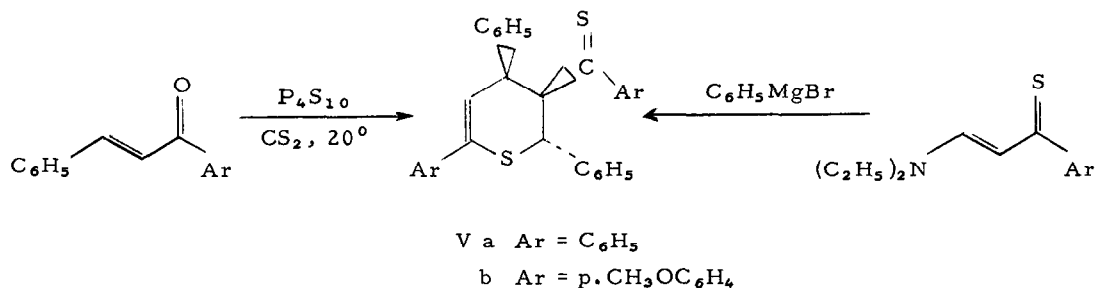
L'un d'entre nous a décrit avec Metzner la préparation de cyclopentène-2 et cyclohexène-2 thiones monomères. D'après notre expérience, ces composés sont stables lorsqu'ils sont substitués en position 3 (2). Les thiocétones α/β -éthyléniques acycliques simples par contre, sont moins bien connues. La première information les concernant est due à Bailey et coll. qui, par thermolyse d'un sulfure d'allyle 1, ont obtenu à -196° un pyrolysate dont la couleur bleue suggère la présence de thioacroléine IIa ou de méthylvinylthiocétone IIb ; ces deux composés se polymérisent à la température ordinaire (3).



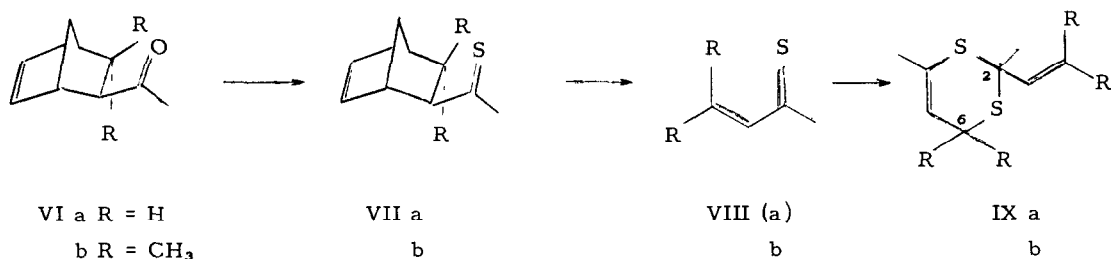
Etudiant la même réaction par thermolyse éclair, de Mayo et coll. ont isolé à -196° la thioacroléine IIa dont ils ont enregistré les spectres UV et IR ; une polymérisation a également été observée (4 a, b). Des tentatives de préparation par d'autres méthodes ont conduit à des composés de cycloaddition ou à des dimères. C'est ainsi qu'en traitant la méthylvinylcétone par le pentasulfure de phosphore dans la pyridine, Lupkowitz et coll. ont obtenu un mélange complexe à partir duquel cinq produits ont été isolés.



Mis à part le dimère de la méthylvinylcétone III c, ils sont considérés comme résultant d'une réaction de Diels-Alder entre la cétone et la thiocétone, cette dernière jouant le rôle de diène (III a, IV a) ou de diénophile (III b, IV b) ; le dimère de la thiocétone n'a pas été isolé (5). En faisant réagir le pentasulfure de phosphore avec deux cétones α β -éthyléniques comportant des substituants aromatiques Motoki et coll. ont préparé récemment les dimères V des thiocétones correspondantes (6). Il est intéressant de noter que V b a été obtenu par Quinou et coll. par réaction du bromure de phénylmagnésium avec la N,N-diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-1 propènethione (7). L'examen de la littérature montre donc que les thiocétones α β -éthyléniques acycliques sont des composés fragiles et réactifs pouvant se dimériser.



Les résultats que nous présentons concernent la méthylvinylthiocétone et la méthyl-4 pentène-3 thione-2. Ils sont résumés par le schéma ci-dessous :



Les cétones VI utilisées sont les isomères exo (8) ; la préparation de VI a à partir de la butène-3 one-2 (9) et celle de VI b à partir de la méthyl-4 pentène-3 one-2 (10) sont décrites. La sulfuration des cétones VI est réalisée par l'hydrogène sulfuré dans le méthanol en présence d'orthoformiate d'éthyle à température ordinaire (11). On obtient les thiocétones rouges VII purifiées par chromatographie sur gel de silice dans l'éther de pétrole :

VII a - C₉H₁₂S - M = 152 - RMN ¹³C : 260,0 (C = S)

VII b - C₁₁H₁₆S - M = 180 - RMN ¹³C : 261,4 (C = S).

Les spectres de masse des thiocétones précédentes présentent des signaux importants à M/e = 66 (cyclopentadiène) et respectivement à 86 (VII a) et 114 (VII b) attribuables à une réaction de rétro-Diels Alder.

Elles sont pyrolysées à 500° sous 10^{-4} torr et les produits formés, recueillis à -196° dans un récepteur contenant du chloroforme, sont d'une couleur violette intense laissant présumer la présence de la thiocétone $\alpha\beta$ -éthylénique VIII. Par réchauffement à -60° on observe la décoloration rapide de la solution de méthylvinylthiocétone VIII a. La solution de méthyl-4 pentène-3 thione-2 VIII b par contre reste très colorée à cette température. Au réfrigérateur à -18° la coloration disparaît en 24 h.

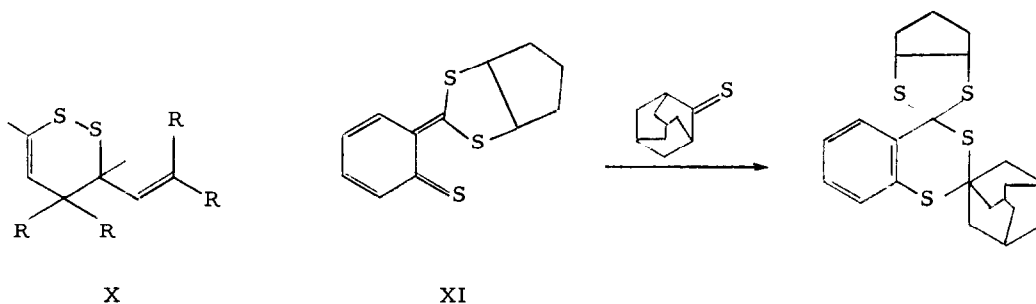
VIII b - RMN ^1H (-40° , CDCl_3) : 1,98 (m, 3H) 2,20 (m, 3H) 2,80 (s, 3H) 6,98 (m, 1H)
 UV - Vis (CHCl_3) : λ_{max} 582 nm ($\xi \sim 10$).

A partir des solutions incolores précédentes on peut, par chromatographie sur gel de silice dans un mélange éther de pétrole - éther (99/1) isoler un composé IX ($\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2\text{R}_4$) dimère de la thiocétone. Le rendement en IX est amélioré (50 %) en effectuant la pyrolyse sous 10^{-2} torr : le produit condensé est alors incolore, la dimérisation intervenant probablement en phase vapeur avant condensation.

IX a (R= H, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_2$) - M = 172 - RMN ^{13}C : 23,80 26,47 27,99 52,15 111,95 115,23 131,99 140,18.

IX b (R= CH_3 , $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}_2$) - M = 228 - RMN ^{13}C : 13,67 22,65 24,77 27,32 31,69 32,24 44,38 51,74 125,43 127,32 129,38 138,66.

Les spectres de masse comportent des signaux importants correspondant aux monomères. La dimérisation met en jeu les deux thiocarbonyles (produits incolores, pas de signal RMN ^{13}C au delà de 150 ppm). Outre la structure IX que nous retenons, la formule développée X peut également être envisagée. Nous préférons cependant la première pour

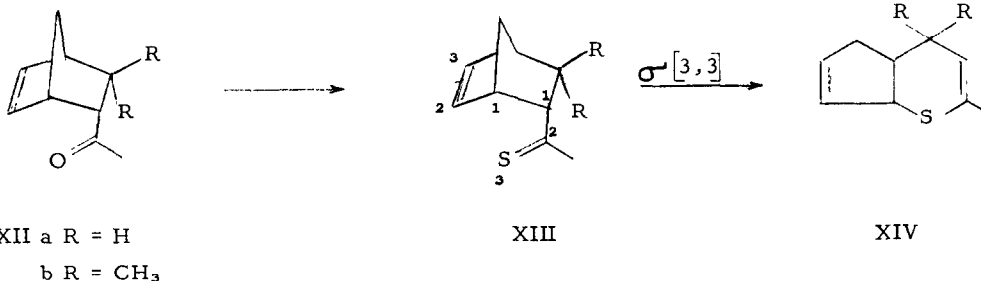


des raisons stériques (moins encombrée, surtout IX b). Le spectre de RMN ^{13}C des deux produits présente vers 50 ppm (52,15 pour IX a, 51,74 pour IX b) un signal attribué à C_2 qui ne dépend pas du degré de substitution de C_6 .

Ce mode de cycloaddition diffère de celui qui a été décrit jusqu'ici pour des thiocétone $\alpha\beta$ -éthyléniques simples (5, 6). Notons cependant qu'il a déjà été observé par de Mayo et coll. dans le cas de composés méthylènthioquinoniques - par exemple cycloaddition de XI et de l'adamantanethione (12). Nous poursuivons son étude sur le plan expérimental et sur le plan théorique (13).

Références et notes

1. DEA de D. Lagain : préparation de thiocétones α,β -éthyléniques acycliques ; Université de Caen ; sept. 1978. Les composés dont la formule brute est indiquée dans le texte ont donné des résultats analytiques (CHS) en accord avec les valeurs attendues ($\pm 0,3\%$ au maximum).
2. P. Metzner et J. Vialle, Bull.Soc.Chim, 1972, p. 3138.
3. W.J. Bailey et M. Isogawa, Amer.Chem.Soc., Div.Polymer Chem., Preprints, 1973, 14, 300.
4. H.G. Giles, R.A. Marty et P. de Mayo - a) J.C.S., Chem.Comm., 1974, 409 - b) Can.J.Chem., 1976, 54, 537.
5. K.B. Lipkowitz et B.P. Mundy, Tetrahedron Letters, 1977, 3417.
6. T. Karakasa et S. Motoki, J.Org.Chem., 1978, 43, 4147.
7. J.P. Pradère, G. Bouet et H. Quinou, Tetrahedron Letters, 1972, 3471.
8. Les cétones endo XII conduisent aux thiocétones endo XIII qui se réarrangent très facilement en XIV par sigmatropie [3,3] (dès 0° pour XIII a, à partir de 50° pour XIII b). Cette réaction de rétro-thio Claisen qui a lieu à une température remarquablement basse fera l'objet d'une prochaine publication.



9. J.G. Dinwiddie Jr et S.P. Mc Manus, J.Org.Chem., 1965, 30, 766.
10. Tse-Lok Ho, Synthetic Comm., 1974, 4, 189.
11. D.H.R. Barton, F.S. Guziec et I. Shaha, J.C.S. Perkin I, 1974, 1794.
12. P. de Mayo et H.Y. Ng, Can.J.Chem., 1977, 55, 3763.
13. En collaboration avec Ch. Minot, Laboratoire de Chimie théorique 91405 Orsay France.

(Received in France 12 March 1979)