

## ENCHAINEMENTS HETEROATOMIQUES ET LEURS PRODUITS DE CYCLISATION—III

### RÉACTIONS DE DIELS-ALDER ENTRE VINYLOGUES DE THIOAMIDES ET DIÉNOPHILES ACRYLIQUES FONCTIONNELS LINEAIRES ET CYCLIQUES. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES 2H-THIOPYRANNES LIÉES AUX SUBSTITUANTS EN POSITION 2 ET 3

J. P. PRADERE, Y. T. N'GUESSAN et H. QUINIOU\*  
Laboratoire de Chimie organique 2, 38, Bd. Michelet, 44037 Nantes, France

F. TONNARD

Département de Physique cristalline et Chimie structurale, E.R.A. au CNRS No. 015, Université de Rennes, 35031  
Rennes, France

(Received in France 25 April 1975; Received in the UK for publication 14 July 1975)

**Abstract**—The thioamide vinylogues (2-aminovinyl thioketones) react as heterodienes with open-chain and cyclic dienophiles to give substituted 4-amino-3,4-dihydro-2H-thiopyrans, or substituted 2H-thiopyrans and substituted 7-methyl-7,7a-dihydro-5H-thiopyran[2,3-c]-5-furanones respectively, in good agreement with calculated perturbation energy of second order.

**Résumé**—Les vinylogues de thioamides (énaminothiocétones) jouant le rôle d'hétérodiènes réagissent sur les diénophiles linéaires (acryliques fonctionnels) et sur les diénophiles cycliques ( $\gamma$ -lactones) pour conduire respectivement aux amino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyranes ou 2H-thiopyranes substitués comportant en 3 un groupement fonctionnel et aux méthyl-7 dihydro-7,7a 5H-thiopyran[2,3-c]furanones-5 substitués. Le sens de l'addition est celui prévu par le calcul des énergies de perturbation du second ordre. L'influence du substituant aromatique lié au thiocarbonyle et de la nature de l'amine du vinylogue a été étudiée quantitativement et qualitativement.

La réactivité des vinylogues de thioamides<sup>1-7</sup> du type  $R_1-C-C(R_2)=C(R_3)-NRR$  a fait depuis quelques années

§

l'objet de nombreuses études. Nous montrerons ici que les vinylogues de thioamides diversement substitués,<sup>8-11</sup> opposés aux diénophiles linéaires couramment utilisés dans les réactions de Diels-Alder (acrylamide, acroléine, acrylonitrile, méthylvinylcétone, esters acryliques, etc.) ou à des diénophiles cycliques de structures plus complexes ( $\gamma$ -lactones), se comportent comme d'excellents diènes.

Nous envisagerons les différents facteurs influençant la réaction de cycloaddition-1,4 entre les vinylogues de thioamides diversement substitués et les diénophiles précédemment nommés. Nous étudierons l'influence de la température et des substituants sur la nature des composés isolés (amino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyranes substitués et 2H-thiopyranes substitués) puis l'influence des substituants sur la vitesse de réaction. Le sens de l'addition des vinylogues de thioamides sur les diénophiles a été confirmé par le calcul des énergies de perturbation du second ordre entre l'atome de soufre et les atomes 1' et 2' du diénophile.

Les propriétés chimiques des 2H-thiopyranes substitués seront examinées, en particulier les propriétés liées à la mobilité des substituants en  $\alpha$  du soufre permettant d'obtenir les sels de thiopyrylium puis les

2H-thiopyranones (thiones)-2 et les propriétés liées à la réactivité des groupements fonctionnels en position 3.

#### RESULTATS ET DISCUSSION

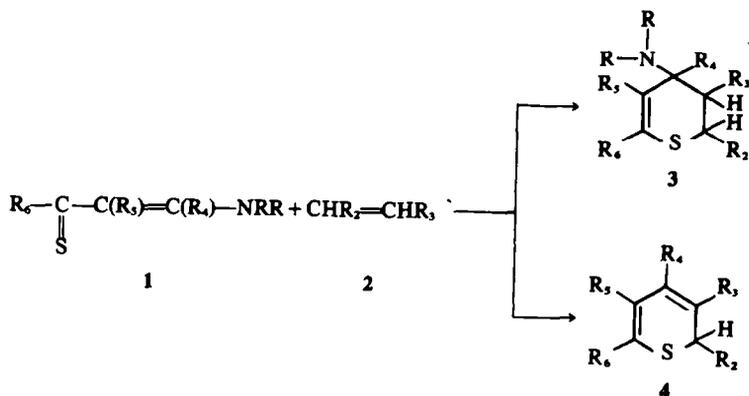
*Etude de la réaction.* Nous avons d'abord opposé les vinylogues de thioamides 1 aux diénophiles linéaires 2. La réaction conduit soit aux composés de cycloaddition sur le soufre et sur le carbone en  $\alpha$  de l'azote: amino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyranes substitués 3 soit aux composés d'élimination de l'amine consécutive à la cycloaddition: 2H-thiopyranes substitués 4.

Nous avons aussi opposé la butène-2 méthyl-4 olide-1,4<sup>12†</sup> (diénophile cyclique 5) aux vinylogues de thioamides. Les composés résultant de la réaction effectuée à la température d'ébullition du benzène correspondent aux produits de cycloaddition-élimination 6.

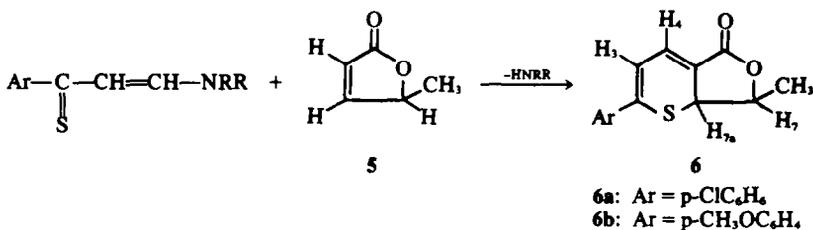
En règle générale, on effectue la réaction dans le benzène et on la suit par chromatographie unidimensionnelle sur plaque (gel de silice). La purification des produits s'opère par chromatographie sur colonne d'alumine.

Expérimentalement, à la température d'ébullition du benzène, nous obtenons sélectivement les composés du type 3 ou 4. Nous isolons, le plus souvent, les composés d'addition-élimination. Dans le cas précis de l'acrylamide, nous obtenons les composés d'addition quels que soient les vinylogues de thioamides. Dans le cas de la p-bromophényl aminopropénethione, nous isolons les composés d'addition quels que soient les diénophiles. A plus basse température, il semble possible d'isoler les composés d'addition correspondant à des dérivés autres que l'acrylamide. Lorsque la réaction fournit le produit d'addition, on peut provoquer l'élimination de l'amine en

† Cette lactone nous a été obligeamment donnée par R. Chiron (Laboratoire de Chimie organique 1). Nous l'en remercions vivement.



- pour 3a-3b, 4a-4e:  $R_2 = R_4 = R_5 = H$ ,  $R_6 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$   
 3a:  $R_3 = \text{CONH}_2$ ,  $\text{NRR} = -\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ; 3b:  $R_3 = \text{CN}$ ,  $-\text{NRR} = -\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ,  
 4a:  $R_3 = \text{CONH}_2$ ; 4b:  $R_3 = \text{CN}$ ; 4c:  $R_3 = \text{CONCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$   
 4d:  $R_3 = \text{COMe}$ ; 4e:  $R_3 = \text{CON}(\text{COMe})_2$   
 pour 4f-4i:  $R_4 = R_5 = H$ ,  $R_6 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ; 4f-4h:  $R_2 = \text{OEt}$   
 4f:  $R_3 = \text{CN}$ ; 4g:  $R_3 = \text{COMe}$ ; 4h:  $R_3 = \text{CHO}$ ; 4i:  $R_2 = \text{SEt}$ ,  $R_3 = \text{COMe}$   
 4j:  $R_2 = R_4 = R_5 = H$ ,  $R_3 = \text{COMe}$ ,  $R_6 = \text{Me}$   
 4k:  $R_2 = R_4 = H$ ,  $R_3 = \text{CHO}$ ,  $R_5 = \text{Cl}$ ,  $R_6 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  
 4l:  $R_2 = R_5 = H$ ,  $R_3 = \text{CN}$ ,  $R_4 = R_6 = \text{C}_6\text{H}_5$



traitant le dihydro-3,4 2H thiopyranne 3 par une solution hydroalcoolique de soude: on obtient le 2H-thiopyranne 4.

Dans quelques exemples particuliers, nous avons essayé de préciser l'influence des substituants des vinylogues de thioamides sur la vitesse de la réaction d'addition. Toutefois les difficultés rencontrées (faible solubilité de certains vinylogues de thioamides et de l'acrylamide, précipitation aux basses températures, individualisation malaisée des signaux à suivre, imprécision des intégrations liées aux fortes dilutions, vitesse trop rapide de la réaction d'addition suivant la nature du diénophile) ont limité cette étude à la détermination des vitesses de réaction ( $0.012 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \leq k \leq 0.02 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) lorsque l'on oppose l'acrylonitrile aux aryl-1 pipéridino-3 propènethiones.

L'écart entre les différentes constantes de vitesse étant très faible ( $\Delta k \approx 0.003 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) donc peu significatif, la nature du substituant en para du cycle aromatique ne semble pas influencer la vitesse de réaction dans les trois cas étudiés. Les constantes de vitesse des réactions demeurent sensiblement identiques lorsque le vinylogue de thioamide est substitué par un groupement diéthylamino ou pipéridino. Toutefois, la vitesse à laquelle s'effectue la réaction devient plus lente lorsque le vinylogue de thioamide est substitué par une amine aromatique.

Nous avons calculé les énergies de perturbation du second ordre (voir formule dans le mémoire I de la série) correspondant à la formation d'une liaison entre l'atome de soufre du vinylogue de thioamide et les atomes 1' et 2' du diénophile.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les Ta-

bleaux 1 et 2. On voit, dans tous les cas étudiés, que la liaison avec le carbone 1' est la plus favorisée. Nous en déduisons que le sens d'addition 1-1'/4-2' a le plus de chance de se réaliser.

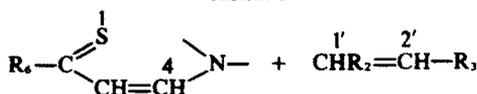
L'examen comparé des résultats obtenus pour l'aldéhyde acrylique et l'aldéhyde méthylacrylique montre que la contribution du groupement méthyle a pour effet de diminuer l'énergie correspondant à l'attaque 1-1' et, au contraire, d'augmenter l'énergie relative à l'attaque 1-2', ce qui correspond à une diminution de la réactivité de l'aldéhyde méthylacrylique par rapport à l'aldéhyde acrylique.

On constate que l'énergie de perturbation correspondant à la formation de la liaison 1-1' est beaucoup plus faible pour l'acrylamide que pour les trois autres diénophiles. Expérimentalement, on vérifie que la condensation de l'acrylamide nécessite un chauffage prolongé par rapport aux autres composés.

*Structure des produits obtenus.* A la température d'ébullition du solvant ou à plus basse température, certains diénophiles réagissent donc sur les vinylogues de thioamides pour donner les composés de cycloaddition. La structure amino-4 p-méthoxyphényl-6 dihydro-3,4 2H-thiopyranne 3 déterminée par RMN se présenterait sous une forme demi-chaise<sup>5,13</sup> dans laquelle le groupement en 3 et l'amine en 4 seraient en positions équatoriale-équatoriale. L'étude configurationnelle de ces composés fera l'objet d'une publication séparée.

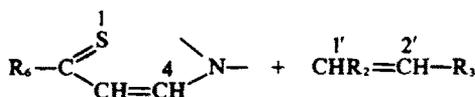
Pour les 2H-thiopyranes substitués 4, en RMN, l'attribution des déplacements chimiques aux protons  $H_4$  et  $H_5$  n'est pas immédiate. Le problème est résolu en deutériant<sup>14</sup> sélectivement la molécule en position 5. Le

Tableau 1

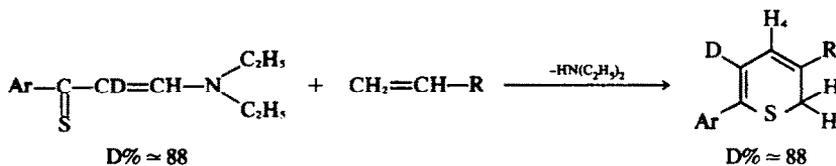


Vinylogues de thioamides		Aldéhyde acrylique		Aldéhyde méthylacrylique	
		R <sub>2</sub> = H	R <sub>3</sub> = CHO	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CHO
R <sub>4</sub>	-N<	E kcal/mole 1-1'	E kcal/mole 1-2'	E kcal/mole 1-1'	E kcal/mole 1-2'
Me	-NH <sub>2</sub>	1.24	0.91	1.20	0.96
Me	-NMe <sub>2</sub>	1.29	1.02	1.23	1.02
Et	-NHMe	1.24	0.84	1.19	0.91
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.19	0.83	1.14	0.89
p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-NMe <sub>2</sub>	1.25	0.87	1.20	0.93

Tableau 2.



Vinylogues de thioamides		Acrylamide		Acrylonitrile	
		R <sub>2</sub> = H	R <sub>3</sub> = CONH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> = H	R <sub>3</sub> = CN
R <sub>4</sub>	-N<	E kcal/mole 1-1'	E kcal/mole 1-2'	E kcal/mole 1-1'	E kcal/mole 1-2'
Me	-NH <sub>2</sub>	0.89	0.65	1.13	0.93
Me	-NMe <sub>2</sub>	0.91	0.67	1.18	0.98
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-NHMe	0.91	0.62	1.01	0.88
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.85	0.59	1.07	0.85
p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-NMe <sub>2</sub>	0.89	0.61	1.12	0.89



taux de deutériation se maintient constant au cours de la réaction. L'analyse des spectres des composés deutériés dissous dans CDCl<sub>3</sub> permet d'attribuer à H<sub>4</sub> ( $6.82 \times 10^{-6} \leq \delta_{H_4} \leq 7.81 \times 10^{-6}$ ) un déplacement chimique plus important qu'à H<sub>5</sub> ( $6.53 \times 10^{-6} \leq \delta_{H_5} \leq 6.88 \times 10^{-6}$ ) avec  $6.5 \text{ Hz} \leq J_{H_4-H_5} \leq 7.2 \text{ Hz}$ .

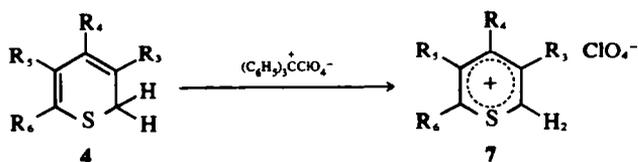
Pour les aryl-2 méthyl-7 dihydro 7,7a 5H-thiopyrannone [2,3-c] furanones-5, composés 6, en RMN, le couplage  $J_{H_4-H_7a} = 2.5 \text{ Hz}$  confirmerait la position axiale de H<sub>7a</sub>. La valeur du couplage  $J_{H_7-H_7a} = 7.4 \text{ Hz}$  semble un peu faible pour attribuer aux protons H<sub>7</sub> et H<sub>7a</sub> une disposition précise comme l'indique une étude récente effectuée sur les produits résultant de l'action des chloro-5 cyclopenténones substituées et des vinylogues de thioamides.<sup>15</sup>

*Propriétés chimiques des 2H-thiopyrannes liées à la mobilité des substituants en α du soufre.* L'action du perchlorate de triphénylméthyle, obtenu par action de l'acide perchlorique sur le triphénylcarbinol dans l'anhydride acétique,<sup>16</sup> comme agent de synthèse des sels de pyrylium<sup>17</sup> ou de thiopyrylium<sup>18,19</sup> a déjà été décrite. Les 2H-thiopyrannes diversement substitués 4 réagissent avec le perchlorate de triphénylméthyle pour conduire aux

perchlorates de thiopyrylium substitués 7 correspondant avec de bons rendements.

L'analyse des spectres RMN de ces composés a été facilitée par la synthèse des 2H-thiopyrannes deutériés en position 5 selon la méthode décrite précédemment. La conversion du thiopyrannone en perchlorate de thiopyrylium ne modifie pas le pourcentage de deutériation ( $D\% = 88$ ). Des spectres RMN de ces composés dissous dans le diméthylsulfoxyde deutérié, il résulte que le proton H<sub>2</sub> en α du soufre intracyclique apparaît vers les champs plus faibles ( $10.20 \times 10^{-6} \leq \delta_{H_2} \leq 10.56 \times 10^{-6}$ ) que les protons H<sub>4</sub> et H<sub>5</sub> ( $9.07 \times 10^{-6} \leq \delta_{H_4} = \delta_{H_5} \leq 9.18 \times 10^{-6}$ ) dont les signaux sont confondus. L'analyse par spectrométrie de masse des sels de thiopyrylium fait apparaître l'ion moléculaire [M]<sup>+</sup> correspondant au cation thiopyrylium. Le pic de base correspond à l'ion [M + 1-R<sub>3</sub>]<sup>+</sup> qui résulte de la capture de H<sup>+</sup> suivie de la perte du groupement fonctionnel R<sub>3</sub>. Avec R<sub>4</sub> = p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> et R<sub>3</sub> = COCH<sub>3</sub>, [M]<sup>+</sup> représente 10% du pic de base et [M + 1]<sup>+</sup> 28%. L'anion est décelé par les fragments [HClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> à m/e = 100, [ClO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> à m/e = 83 et [HCl]<sup>+</sup> à m/e = 36.

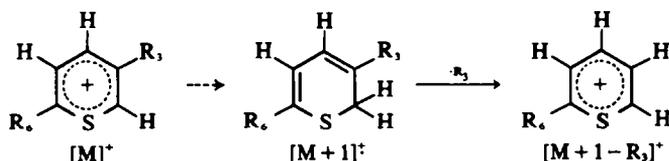
En infrarouge, les vibrations de valence  $\bar{\nu}_{CO}(KBr)$



7a-7d:  $R_1 = R_2 = H$ ,  $R_4 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

7a:  $R_3 = \text{CONH}_2$ ; 7b:  $R_3 = \text{CN}$ ; 7c:  $R_3 = \text{CON}=\text{CH}-\text{N}(\text{Me})_2$

7d:  $R_3 = \text{COMe}$



montrent que la conjugaison entre le cycle thiopyrannique et le carbonyle diminue lorsque l'on passe des 2H-thiopyrannes ( $\bar{\nu}_{\text{CO}} \approx 1660 \text{ cm}^{-1}$ ) aux dihydro-3,4 2H-thiopyrannes substitués ( $\bar{\nu}_{\text{CO}} \approx 1681 \text{ cm}^{-1}$ ) et aux perchlorates de thiopyrylium ( $\bar{\nu}_{\text{CO}} \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les perchlorates de thiopyrylium substitués en position 3 apparaissent comme d'intéressants agents de synthèse (Schéma 1).

Par chauffage du perchlorate d'acétyl-3 p-méthoxyphényl-6 thiopyrylium 7d dans la pyridine en présence de soufre, on obtient l'acétyl-3 p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannethione-2 8. Ce composé avait été préalablement préparé au laboratoire par une autre méthode de synthèse.<sup>20</sup>

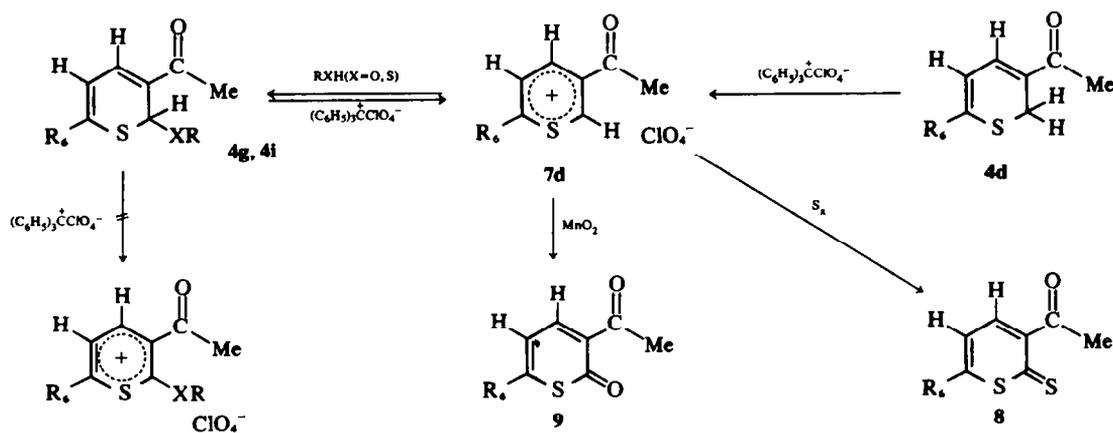
L'action du bioxyde de manganèse<sup>21,22</sup> sur le composé 7d à température d'ébullition du chloroforme, conduit à l'acétyl-3 p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannone-2 correspondante 9 avec un très faible rendement. Le produit principal isolé au cours de cette réaction correspond à l'acétyl-3 éthoxy-2 p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne 4g. La nature du produit le plus abondant s'explique par le fait que le chloroforme utilisé contient 2% d'éthanol (dosage RMN). Par chauffage du perchlorate 7d en solution éthanolique, on isole avec de bons rendements le 2H-thiopyranne décrit précédemment. De même, en traitant le perchlorate 7d en solution benzénique, par l'éthanthioli, on isole l'éthylthio-2 2H-thiopyranne substitué 4i.

En RMN, le couplage geminé relatif aux hydrogènes

méthyléniques d'un groupement du type XEt décroît en valeur absolue lorsque l'on passe pour l'hétéroatome X du soufre ( $J_{\text{H-H}} = |13.2| \text{ Hz}$ ) à un oxygène ( $J_{\text{H-H}} = |9.2| \text{ Hz}$ ). L'action du perchlorate de triphénylméthyle sur les 2H-thiopyrannes 4g, 4i substitués en position 2 par les groupements OEt ou SET conduit au perchlorate non substitué en position 2 7d.

*Propriétés chimiques des 2H-thiopyrannes substitués liées à la réactivité des groupements en position 3.* La conversion sélective de la p-méthoxyphényl-6 pipéridino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyranne carboxamide-3 3a en p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne carboxamide-3 4a s'effectue par chauffage du composé aminé avec une solution hydroalcoolique de soude. En étendant cette réaction au dihydro-3,4 2H-thiopyranne substitué en position 3 par un groupement cyano 3b, nous n'avons pu isoler le produit résultant de la seule élimination de l'amine mais nous avons obtenu celui correspondant en outre à l'hydrolyse de la fonction nitrile en fonction amine 4a (Schéma 2).

La p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne carboxamide-3 4a (Schéma 2) réagit (a) avec le chlorure d'acétyle en milieu pyridinique pour conduire au composé diacétyl correspondant 4e; (b) avec le perchlorate de triphénylméthyle pour donner le sel correspondant 7a; et (c) avec le diéthylacétal de la diméthylformamide pour conduire au p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne substitué en position 3 par un groupement cétiformamidinique 4c. Ce type de réaction sera étudié



$R_4 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $R = \text{Et}$ ; 4g(X = O); 4i(X = S)

Schéma 1.

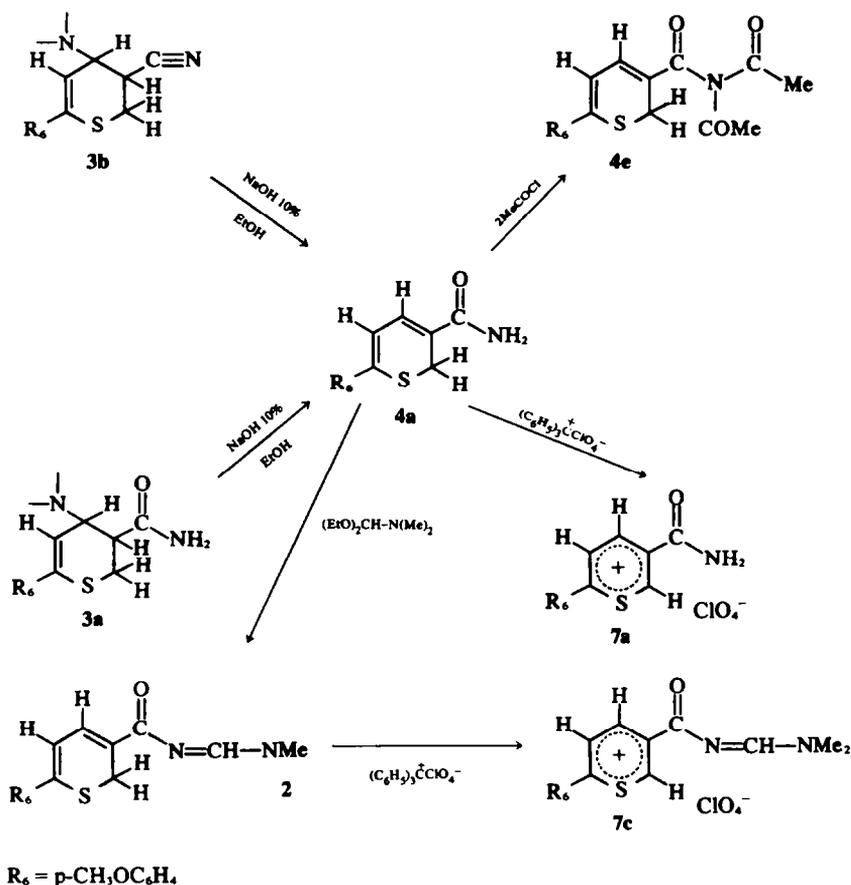


Schéma 2.

ultérieurement. Par action du perchlorate de triphénylméthyle sur le composé obtenu 4c, on isole le perchlorate correspondant 7c.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les composés cités ont fourni des résultats analytiques correspondant à leur formule à  $\pm 0.3\%$  près. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur spectrographes Varian A60A et XL100-12. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en partie par million ( $\pm 0.01 \times 10^{-6}$ ) par rapport au TMS et les couplages sont exprimés en Hz (s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet). Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman IR 18A (KBr ou en solution dans le  $\text{CCl}_4$ ). Les spectres de masse ont été enregistrés au moyen d'un appareil Varian MAT/311 à double focalisation (énergie d'ionisation 70 eV, courant électronique 300  $\mu\text{A}$ ). Les masses ont été étalonnées au moyen d'un échantillon de PFK. Les chromatographies en phase liquide ont été effectuées sur colonne d'alumine neutre désactivée par 5% d'eau.

**Amino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyranes substitués 3.** On chauffe sous reflux et agitation magnétique 0.01 mole de vinylogue de thioamide et 0.015 mole de diénoophile en solution dans 10  $\text{cm}^3$  de benzène pendant 1 h. On chromatographie la solution benzénique concentrée sur alumine (éluant: benzène). On cristallise le composé dans l'éthanol puis l'éther de pétrole. En utilisant l'acrylamide comme diénoophile, au stade de la chromatographie on utilise l'éthanol bouillant comme éluant. **3a:** Rt = 56%, F = 158–160°, Analyse  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ , IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{KBr}) = 1680 \text{ cm}^{-1}$  **3b:** Rt = 74%, F = 70–73°, Analyse  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}$ . L'étude cinétique de la réaction d'addition s'effectue par RMN à la concentration de 0.3 mole/l pour les composés étudiés. Les variations d'intégration utilisées correspondent aux signaux des protons éthyléniques des aryl-1 pipéridino-3 propénethiones:  $R_6\text{-CS-CH=CH-N}(\text{CH}_2)_2$ ,

opposées à l'acrylonitrile. ( $R_6 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $k = 0.012 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $R_6 = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ,  $k = 0.017 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $R_6 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $k = 0.020 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

**2H-Thiopyranes substitués 4.** On emploie le mode opératoire précédent. On utilise le benzène comme éluant pour la chromatographie sur alumine. On peut passer sélectivement d' amino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyranes substitués aux 2H-thiopyranes substitués. On chauffe sous reflux et agitation magnétique pendant quelques heures 0.002 mole du dihydrothiopyranne substitué en solution dans un mélange de 20  $\text{cm}^3$  d'éthanol et 15  $\text{cm}^3$  de soude à 10%. Après filtration à chaud, le composé précipite à température ambiante. On le purifie par cristallisations successives dans un mélange éthanol-éther de pétrole (Rt %: 65). **4a:** Rt = 69%, F = 197–198°, Analyse  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ , IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{KBr}) = 1644 \text{ cm}^{-1}$ . **4b:** Rt = 75%, F = 125–128°, Analyse  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NOS}$ . **4c:** Rt = 70%, F = 135–139°, Analyse  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ , IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{KBr}) = 1643 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{CCl}_4) = 1638 \text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $R_6 = \text{-CON=CH-N}(\text{Me})_2$ ):  $\delta_{\text{CH}} = 8.46(\text{s})$ ,  $\delta_{\text{CH}_2} = 3.11(\text{s})$ . **4d:** Rt = 27%, F = 102–104°, Analyse  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ , IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{KBr}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{CCl}_4) = 1658 \text{ cm}^{-1}$ . **4j:** RMN:  $\delta_2 = 3.59(\text{d})$ ,  $\delta_4 = 6.15(\text{m})$ ,  $J_{2,4} = 0.8$   $\delta_5 = 6.88(\text{d})$ ,  $J_{4,5} = 6.6$   $\delta_6 = 2.07(\text{s})$ ,  $\delta_{\text{COCH}_3} = 2.29(\text{s})$ . **4k:** RMN:  $\delta_2 = 3.66(\text{s})$ ,  $\delta_4 = 6.77(\text{s})$ ,  $\delta_6 = 7.20\text{--}7.61(\text{m})$ ,  $\delta_{\text{CHO}} = 9.51(\text{s})$ . **4l:** Rt = 34%, F = 133–134°, Analyse  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}$ , RMN:  $\delta_2 = 3.66(\text{s})$ ,  $\delta_5 = 6.85(\text{s})$ ,  $\delta_6 = \delta_8 = 7.25\text{--}7.79(\text{m})$ .

**Aryl-2 méthyl-7 dihydro-7,7a 5H-thiopyranno[2,3-c] furannones-5 6.** On chauffe à reflux du benzène et sous agitation magnétique 0.005 mole de vinylogue de thioamide et 0.008 mole de lactone 5. Après apparition d'une coloration jaune foncé, on évapore le solvant. Le résidu est chromatographié (éluant: benzène). On cristallise le composé dans l'éthanol. **6a:** Rt = 48%, F = 146–148°, Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{S}$ , IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{KBr}) = 1745 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{CCl}_4) = 1765 \text{ cm}^{-1}$ . **6b:** Rt = 66%, F = 119–121°, Analyse  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ , IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{KBr}) = 1745 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{CCl}_4) = 1765 \text{ cm}^{-1}$ .

**Perchlorate de triphénylméthyle.** A 2 g de triphényl carbinol en

suspension dans 20 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, on additionne lentement en agitant 2 cm<sup>3</sup> d'acide perchlorique. La solution s'échauffe et prend une coloration orangée. On note l'apparition d'un précipité abondant. On poursuit l'agitation jusqu'à retour de la température vers 20°C. Après adjonction d'éther sulfurique, on essore le précipité (Rt%: 76).

*Perchlorates de thiopyrylium substitués 7.* On additionne avec agitation magnétique et à température ambiante 0.005 mole de 2*H*-thiopyranne substitué à 0.01 mole de perchlorate de triphénylméthyle en suspension dans quelques cm<sup>3</sup> d'acétonitrile. Le temps d'apparition du précipité correspondant au sel attendu est variable mais l'addition lente d'éther sulfurique anhydre favorise cette précipitation. La purification des perchlorates de thiopyrylium s'effectue par cristallisation dans l'acide acétique ou l'acétonitrile. **7a:** Rt = 80%, F = 230–232°. Analyse C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>6</sub>S, IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (KBr) = 1669 cm<sup>-1</sup>. **7b:** Rt = 70%, F = 183–187°. Analyse C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>6</sub>S. **7c:** Rt = 94%, F = 224–228°. Analyse C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S, IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (KBr) = 1670 cm<sup>-1</sup>. **7d:** Rt = 94%, F = 172–174°. Analyse C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>6</sub>S, IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (KBr) = 1705 cm<sup>-1</sup>.

*Acétyl-3 p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannethione-2 8.* On chauffe à reflux et avec agitation magnétique 0.003 mole de perchlorate d'acétyl-3 p-méthoxyphényl-6 thiopyrylium et 4 g de soufre dans 20 cm<sup>3</sup> de pyridine préalablement séchée. Par refroidissement, le soufre fondu cristallise. On extrait par l'éther sulfurique la solution pyridinique diluée par de l'eau. Après l'avoir lavée abondamment à l'eau et séchée, on concentre la couche éthérée. On chromatographie le résidu (éluant: benzène). On termine la purification de l'acétyl-3 p-méthoxyphényl-6 2*H*-thiopyrannethione-2 par cristallisation dans un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole. Cristaux rouges (F = 162–164°).

*Acétyl-3 p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannone-2 9.* On chauffe sous reflux et avec agitation, pendant 6 h, 0.006 mole de perchlorate d'acétyl-3 p-méthoxyphényl-6 thiopyrylium et 10 g de bioxyde de manganèse dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène. Après filtration à chaud, on lave plusieurs fois le précipité de bioxyde de manganèse au moyen de benzène bouillant. La solution benzénique réduite est chromatographiée (éluant: benzène). On purifie le composé par cristallisation dans l'éthanol (F = 148–151°).

*Ethoxy (éthylthio)-2 p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne substitué.* On chauffe à reflux et avec agitation magnétique 0.003 mole de perchlorate de p-méthoxyphényl-6 thiopyrylium substitué dans 10 cm<sup>3</sup> d'éthanol (éthanethiol) et 50 cm<sup>3</sup> de benzène pendant 4 h. Après lavage abondant à l'eau, la solution benzénique réduite est chromatographiée (éluant: benzène). On purifie le composé par cristallisation dans l'éthanol. **4f:** Rt = 56%, F = 104–107°. Analyse C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S, RMN:  $\delta_2 = 5.43$ (s), pour R<sub>2</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  $\delta_{\text{CH}_2} = 3.48$  et 3.75(m), J<sub>H-H</sub> = 9.2  $\delta_{\text{CH}_3} = 1.20$ (t), J<sub>H-CH<sub>3</sub></sub> = 6.8. **4g:** Rt = 53%, F = 106–110°. Analyse C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S, RMN:  $\delta_1 = 5.98$ (s), pour R<sub>2</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  $\delta_{\text{CH}_2} = 3.53$  et 3.83(m), J<sub>H-H</sub> = 9.2  $\delta_{\text{CH}_3} = 1.16$ (t), J<sub>H-CH<sub>3</sub></sub> = 7.0. **4h:** Rt = 91%, F = 86–89°. Analyse C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S, IR:  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (KBr) = 1676 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (CCl<sub>4</sub>) = 1673 cm<sup>-1</sup>. **4i:** Rt = 37%, F = 128–130°. Analyse C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, RMN:  $\delta_2 = 5.57$ (s), pour

R<sub>2</sub> = SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  $\delta_{\text{CH}_2} = 2.62$  et 2.76(m), J<sub>H-H</sub> = 13.2  $\delta_{\text{CH}_3} = 1.28$ (t), J<sub>H-CH<sub>3</sub></sub> = 7.2 et 7.6.

*Action du chlorure d'acétyl sur la p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne carboxamide-3.* A 0.005 mole de p-méthoxyphényl-6 2*H*-thiopyranne carboxamide-3 dans 20 cm<sup>3</sup> de pyridine préalablement séchée, on additionne lentement sous agitation 0.02 mole de chlorure d'acétyl anhydre à température ambiante. On note un fort échauffement de la solution et l'apparition d'un précipité. On maintient l'agitation 0.5 h, puis après addition de benzène, on chauffe 10 min la solution au bain-marie bouillant. On essore et on lave le précipité à l'éther sulfurique. Le filtrat lavé à l'eau est extrait par du benzène. Après avoir séché et évaporé le solvant, on cristallise le résidu (qui n'est pas chromatographiable) dans l'éthanol. Rt = 55%, F = 144–148°. Analyse C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>S.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>F. Clesse et H. Quiniou, *C. R. Acad. Sci., Paris* 272(C), 326 (1971).
- <sup>2</sup>F. Clesse, A. Reliquet et H. Quiniou, *Ibid.* 272(C), 1049 (1971).
- <sup>3</sup>M. Bard, G. Duguay et H. Quiniou, *Ibid.* 274(C), 1641 (1972).
- <sup>4</sup>J. P. Pradere, G. Bouet et H. Quiniou, *Tetrahedron Letters* 3471 (1972).
- <sup>5</sup>J. P. Pradere et H. Quiniou, *Ann. Chim. (Italie)* 63, 563 (1973).
- <sup>6</sup>M. Bard, J. C. Meslin et H. Quiniou, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 672 (1973).
- <sup>7</sup>J. C. Meslin, Y. T. N'Guessan, H. Quiniou et F. Tonnard, *Tetrahedron* à paraître.
- <sup>8</sup>J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 127 (1969).
- <sup>9</sup>Y. T. N'Guessan, Thèse 3e cycle, Nantes (1971).
- <sup>10</sup>G. Duguay et H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1918 (1970).
- <sup>11</sup>K. Kamienska-Trela, U. Dabrowska et J. Dabrowski, *Bull. de l'Acad. Polonaise des Sci., série des Sciences chimiques* 19, 549 (1971).
- <sup>12</sup>G. Hedestrand, *Z. Phys. Chem. (B)* 2, 428 (1929).
- <sup>13</sup>G. Desmoni, A. Gamba, P. P. Righetti et G. Taconi, *Gazz. Chim. Ital.* 101, 899 (1971).
- <sup>14</sup>G. Duguay, communication personnelle.
- <sup>15</sup>J. P. Pradere, C. Rabiller, G. J. Martin et H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* à paraître.
- <sup>16</sup>L. F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York (1967).
- <sup>17</sup>J. Carretto et M. Simalty, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2312 (1972).
- <sup>18</sup>I. Degani, R. Fochi et C. Vincenzi, *Gazz. Chim. Ital.* 94, 203 (1964).
- <sup>19</sup>I. Degani et C. Vincenzi, *Boll. sci. Fac. chim. industr. Bologna* 25, 51 (1967).
- <sup>20</sup>F. Clesse, J. P. Pradere et H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 586 (1973).
- <sup>21</sup>F. Bocuzzi, I. Degani et R. Fochi, *Ann. Chim. (Italie)* 62, 528 (1972).
- <sup>22</sup>I. Degani, R. Fochi et G. Spunta, *Ibid.* 63, 527 (1973).