

## PRÉPARATION DE THIOCÉTONES ACYCLIQUES $\alpha$ -INSATURÉES. DIMÉRISATION RÉGIOSÉLECTIVE EN 4H-DITHIINE-1,3

P. BESLIN, D. LAGAIN et J. VIALLE\*

Laboratoire de Chimie des Composés Thioorganiques, Université de Caen, 14032 Caen, France

et

C. MINOT

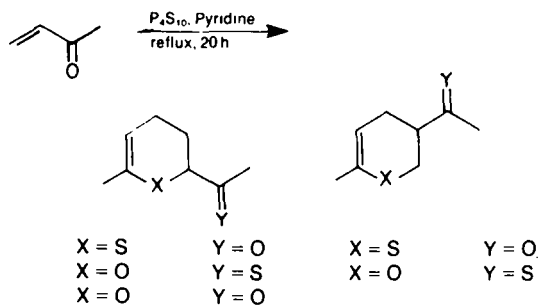
Laboratoire de Chimie Théorique 490, Université de Paris Sud, 91405 Orsay, France

(Received in France 5 April 1981)

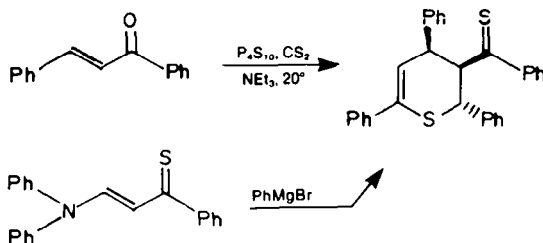
**Abstract**— $\alpha$ -Unsaturated acyclic thioketones **6** a-d were prepared by a retro-Diels-Alder reaction using flash thermolysis technique. They were detected at low temperature (blue coloured pyrolysate) but dimerize in solution as soon as the temperature rose to  $-60^\circ$  (case **6** a-c) and  $-20^\circ$  (case **6** d). The structure of **6** d was established by UV and NMR spectra taken at  $-60^\circ$ . Dimeric products were proved to be **4H** - 1,3 dithiin by spectral data and by univocal synthesis of **7** c and **7** d from the corresponding monomeric ketone. 1-3 Dithiin **7** d was isomerized at  $190^\circ$  into the thermodynamic isomer (**8**). This observed orientation of dimerisation agrees with theoretical results obtained from molecular frontier orbital calculations.

Les thiocétones cycliques  $\alpha$ -éthyléniques  $\beta$ -substituées sont des composés facilement accessibles et relativement stables.<sup>1,2</sup> Il n'en est pas de même des thiocétones acycliques conjuguées. Les tentatives de préparation à partir d'une cétone  $\alpha$ -éthylénique conduisent généralement à des produits de cycloaddition de la thiocétone formée avec la cétone de départ ("dimères mixtes"), ces derniers pouvant se sulfurer *in situ* et donner ainsi des dimères de la thiocétone conjuguée.

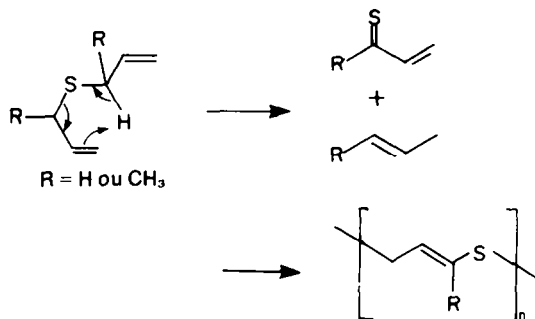
C'est ainsi que Lipkowitz *et al.*<sup>3</sup> ont obtenu un mélange complexe par sulfuration de la méthylvinylcétone; les dimères de la thiocétone, X = Y = S, n'ont pas été décelés.



Motoki *et al.*<sup>4</sup> ont isolé un seul dimère de la thiochalcone (38%) par sulfuration de la chalcone; ce produit avait déjà été préparé par Quiniou *et al.*<sup>5</sup> en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur la *N,N*-diméthylaminopropènethione: il s'agirait dans ce cas d'une dimérisation de la thiochalcone initialement formée.



Une autre méthode de préparation, mettant en jeu une réaction rétroénergique conduite en thermolyse éclair, a permis d'obtenir à basse température ( $-196^\circ$ ) la méthylvinylthiocétone<sup>6</sup> et la thioacroléine.<sup>7</sup> Ces deux composés se polymérisent par réchauffement à température ordinaire.



Les résultats que nous présentons ci-dessous concernent la préparation de quatre thiocétones  $\alpha$ -éthyléniques sous forme monomère à basse température, ainsi que l'étude de leur dimérisation (voir Fig. 1). Une addition régiosélective a été observée;<sup>8</sup> elle est justifiée par des calculs théoriques.

Les mélanges de cétones endo **1** a-d et exo **2** a-d ont été préparés respectivement par condensation de méthylvinylcétone,<sup>9</sup> pentène-3 one-2,<sup>10</sup> méthyl-3 butène-3 one-2<sup>10</sup> et oxyde de mésityle<sup>11</sup> sur le cyclopentadiène selon les méthodes décrites. Ils sont ensuite séparés par chromatographie gazeuse au pour le mélange **1** b-2 b dont la proportion 95/5 semble satisfaisante pour l'assimiler à la cétone endo **1** b.

La sulfuration de ces cétones a été conduite dans des conditions légèrement acides (Cl<sub>2</sub>Zn, orthoformiate de méthyle, méthanol et H<sub>2</sub>S)<sup>12</sup> pour éviter toute isomérisation endo  $\rightleftharpoons$  exo. Les thiocétones endo **3** a-c formées se réarrangent dans le mélange réactionnel ( $t \leq 0^\circ$ ) selon un processus sigmatropique [3,3] (rétro thio-Claisen) en **5** a-c; la thiocétone endo **3** d ne se réarrange en **5** d qu'à température supérieure à  $50^\circ$  et a donc été isolée sans



à  $-20^\circ$ . Son spectre UV présente un maximum à 582 nm ( $\epsilon \sim 10$ ). Son spectre de RMN enregistré à  $-60^\circ$  dans le deutérochloroforme comporte les signaux suivants (déplacements chimiques en ppm): 1,98 (m, 3H); 2,20 (m, 3H); 2,80 (s, 3H); 6,98 (m, 1H). Ils correspondent bien aux signaux attendus pour la méthyl-4 pentène-3 thione-2.

A partir des solutions décolorées précédentes on peut isoler dans chaque cas un produit unique 7, dimère de 6, par chromatographie liquide sur gel de silice. Le rendement en 7 est amélioré (50%) en effectuant la pyrolyse sous  $10^{-2}$  torr; le produit condensé est alors incolore, la dimérisation intervenant vraisemblablement en phase vapeur avant condensation. Les produits 7 a-d ont respectivement pour masse moléculaire 172, 200, 200 et 228 (spectre de masse). Il s'agit donc de dimères des thiocétones éthyléniques 6 a-d. Une cycloaddition [4 + 2] entre deux molécules de thiocétone 6 peut conduire aux deux dithiines A ou B (addition sur le thiocarbonyle) ou aux deux dihydrothiopyranes C ou D (addition sur la double liaison  $C=C$ ). L'absence de couleur et de signal RMN<sup>13</sup> au delà de 150 ppm exclut les structures C et D possédant un groupe thiocarbonyle dont le signal est attendu aux environs de

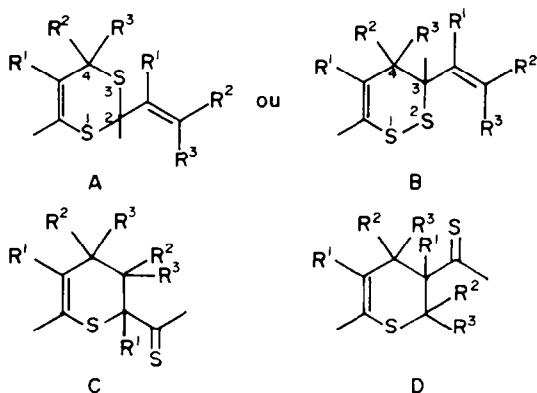
moléculaire; un signal important (69% du pic de base situé à  $(M/2)-1 = 113$ ) est observé à  $M-32 = 196$ . Il correspond à la perte d'un soufre; une fragmentation de ce type a déjà été signalée pour d'autres dithiines-1,2 ou pour des disulfures;<sup>15,17</sup> on peut noter son absence dans le spectre de masse de 7 d. A côté du produit 8 d nous avons isolé 2,6% d'un mélange que nous n'avons pas séparé et qui semble d'après le spectre de RMN du proton constitué par un mélange 1/1 des deux dithiocinnes 9 d et 10 d. Ce spectre comporte à 5,28 et 5,70



deux quartets (protons éthyléniques), à 1,68 et 1,94 deux doublets (méthyles sur double liaison) et à 1,25 et 1,33 deux singulets (méthyles géminaux), les intégrations dans chacune de ces trois zones étant dans le rapport 1,3,6. On peut noter qu'un dithiocinne du type 9 a été obtenu à partir du dithioacrylate de méthyle.<sup>18</sup>

La dimérisation des quatre thiocétones  $\alpha$ -éthyléniques étudiées a donc lieu de façon régiosélective pour donner les 4H-dithiines-1,3 7. Ce mode de cycloaddition diffère de celui qui est décrit pour les thiocétones  $\alpha$ -éthyléniques substituées par des noyaux aromatiques;<sup>4,5</sup> il a cependant été observé dans le cas de la cycloaddition de méthylènthioquinones avec l'adamantanethione.<sup>19</sup>

Selon Nguyen Trong Anh *et al.*<sup>20</sup> on peut prévoir l'orientation d'une réaction de Diels et Alder en déterminant à l'aide des orbitales frontières la nature de la première liaison qui se forme. Les orbitales moléculaires des composés 6 a à 6 d ont été calculées *ab initio* en base minimale STO 3 G à l'aide du programme Gaussian 70.<sup>21</sup> Pour le composé 6 a s-trans, trente itérations ont été nécessaires. Les distances interatomiques optimisées sont indiquées dans la Fig. 2(a). Les deux doubles liaisons sont courtes: 1,603 Å pour  $>C=S$  (thioformaldéhyde: 1,63 Å,<sup>22</sup> thioacétone: 1,65 Å<sup>23</sup>) et 1,323 Å pour  $>C=C<$  (valeur habituelle: 1,40 Å). La simple liaison par contre (1,500 Å) est longue (valeur habituelle: 1,46 Å). L'ensemble correspond à deux doubles liaisons très localisées non conjuguées. Des résultats identiques sont obtenus pour 6 a s-cis. Le calcul des deux composés précédents a été repris à l'aide du programme Gaussian 76 et d'une méthode d'optimisation simultanée de tous les paramètres géométriques.<sup>24</sup> On observe une déformation des angles de liaison (Fig. 2b, c) les énergies et les coefficients des orbitales n'étant que peu modifiés (Tableau I). Le simple report des distances interatomiques obtenus pour 6 a dans les calculs correspondant à 6 b,c,d conduit encore à des difficultés de convergence. Nous avons alors considéré chacun de ces trois derniers comme résultant de 6 a par substitution d'un ou deux hydrogènes par  $CH_3$ , et construit une matrice densité de départ extraite en partie des résultats obtenus pour 6 a; la partie correspondant aux méthyles supplémentaires et à leur interaction avec les carbonés qui les portent a été obtenue à partir du calcul de l'éthane. La détermination des orbitales moléculaires de 6 b s-trans 6 c s-trans et 6 d s-cis a nécessité 9, 10 et 11 itérations.



260 ppm. Les composés 7 ont donc la structure A ou B. L'examen des spectres de RMN du proton permet d'écarter la structure dithiine-1,2(B). On observe en effet vers 3-3,5 ppm un signal correspondant à deux protons (7 a et b) ou un proton (7c) fortement déblindés par le voisinage du soufre et portés par le carbone 4 du cycle dithiine-1,3(A). Le composé 7 d ne présente pas de signal dans cette zone. Les spectres de masse comportent un signal à  $(M/2)$  (réaction de rétro-Diels). Dans le cas des composés 7 a et 7 c il s'agit du pic de base.<sup>14</sup>

Quelques dithiines-1,3 sont décrits dans la littérature. Ils sont préparés par traitement d'un aldéhyde éthylénique par  $H_2S$  en milieu acide<sup>15</sup> ou par addition d'un gem dithiol sur une cétone  $\alpha$ -éthylénique.<sup>16</sup> Nous avons effectivement obtenu 7 d par réaction de l'oxyde de mésityle avec l'hydrogène sulfuré dans le méthanol en milieu acide (Rdt = 49%) et 7 c à partir de la méthyl-3 butène-3 one-2 (rdt = 22%). Un essai effectué en vue de préparer 7 a et 7 b conduit à des mélanges malodorants et inséparables ne contenant pas le produit attendu.

Les dithiines-1,3 s'isomérisent par chauffage selon un processus radicalaire<sup>14</sup> en dithiines-1,2.<sup>14,15</sup> L'isomérisation de 7 d conduit au dithiine-1,2 8 d (57%) isolé par chromatographie sur gel de silice. L'analyse élémentaire de 8 d correspond à la formule attendue. C'est un produit incolore. Son spectre de masse ne comporte pas de pic

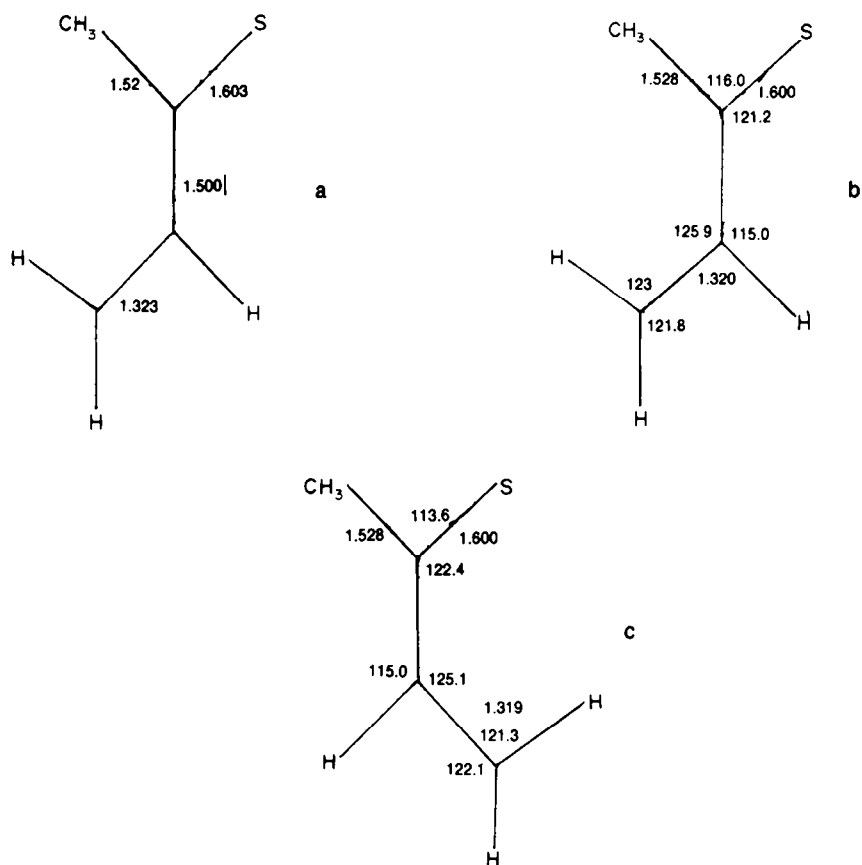


Fig. 2. Géométrie des composés **6**. (a) **6** a s-trans, optimisation des distances (gauss. 70). (b et c) **6** a s-cis et **6** a s-trans, optimisation simultanée des distances et des angles (gauss. 76).

Tableau 1. Orbitales frontieres des composés **6**. Energie: E (en U.a), coefficients  $c_x$ ;  $S_1 = C_2 - C_3 = C_4$

	E	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
<b>6</b> a s-trans	HO - 0,2541	0,6640	0,4481	-0,2941	-0,4321
	BV 0,1900	0,6966	-0,6227	-0,2686	0,4973
	HO* - 0,2592	0,6591	0,4441	-0,3004	-0,4364
	BV* 0,1862	0,6985	-0,6246	-0,2666	0,4911
<b>6</b> a s-cis	HO - 0,2504	0,6745	0,4453	-0,2952	-0,4235
	BV 0,1929	0,6845	-0,6253	-0,2715	0,5051
	HO* - 0,2572	0,6662	0,4399	-0,3058	-0,4300
	BV* 0,1890	0,6917	-0,6311	-0,2596	0,4947
<b>6</b> b a-trans	HO - 0,2438	0,6542	0,4201	-0,3329	-0,4379
	BV 0,1948	0,6885	-0,6203	-0,2603	0,5045
<b>6</b> c s-trans	HO - 0,2512	0,6445	0,4118	-0,3236	-0,4697
	BV 0,1898	0,6951	-0,6314	-0,2606	0,4887
<b>6</b> d s-cis**	HO - 0,2457	0,6638	0,3856	-0,3432	-0,4348
	BV 0,2068	0,6951	-0,6314	-0,2606	0,4887

\* Calculs effectués à l'aide du programme Gaussian 76

\*\* La géométrie s-trans n'a pas été retenue pour des raisons stériques.

Les résultats obtenus, rassemblés dans le Tableau 1, montrent que les orbitales frontières sont centrées sur la liaison C=S. On doit donc s'attendre à une cycloaddition conduisant aux dithiines A ou B de préférence aux dihydrothiopyranes C ou D. Pour des molécules comportant une conjugaison entre le thiocarbonyle et la double liaison carbone-carbone les orbitales frontières seront recentrées sur C<sub>4</sub> et obtiendra éventuellement la formation de C et D. D'est ce qui a été observé par Quiniou *et coll.*<sup>5,25</sup> pour des thiocétone substituées sur C<sub>4</sub> par un radical aromatique.

La HO est centrée sur le soufre qui apparaît ainsi comme le centre nucléophile. La BV a deux termes voisins sur S et sur C<sub>2</sub> ce qui permet d'envisager la formation des deux dimères A et B. Le Tableau 3 rassemble les valeurs du terme principal de perturbation correspondant à la formation de la première liaison. Les lignes marquées d correspondent à une distance inter-

atomique d'établissement de la liaison égale à la valeur habituellement retenue (C-C: 1,54 Å, C-S: 1,82 Å, S-S: 2,05 Å). On voit que les structures A et B sont largement favorisées par rapport à C et D ce qui est bien en accord avec l'expérience. On note cependant une légère préférence pour B (l'introduction des orbitales d du soufre que nous avons négligées n'aurait pas modifié ce résultat) alors que c'est A qui est obtenu. Nous avons alors calculé les intégrales de recouvrement pour les diverses liaisons envisagées (C-C, C-S, S-S) pour des valeurs supérieures à d (allongements successifs de 0,25-0,50-0,75 Å). Les valeurs obtenus sont indiquées dans le Tableau 2.

Elles permettent de calculer les termes principaux de perturbation du Tableau 3. On constate que si, pour la distance d, la structure B est préférée à la structure A, c'est l'inverse pour des distances plus grandes, les formes C et D restant toujours plus improbables.

Tableau 2. Valeurs de l'intégrale de recouvrement  $\mathcal{S}_{xy}$ . Distance normale d'établissement de la liaison, d: C-C = 1,54 Å, C-S = 1,82 Å, S-S = 2,05 Å.

Distance	C-C	C-S	S-C
d	0,314	0,298	0,279
d + 0,25 Å	0,263	0,231	0,205
d + 0,50 Å	0,202	0,167	0,140
d + 0,75 Å	0,145	0,113	0,090

Tableau 3. Valeur du terme principal de perturbation:  $10^4(c_x^2 c_y^2 \mathcal{S}_{xy}^2 / \Delta E)$ , lors de la formation de la première liaison.

Composé		Dimère	A	B	C	D
<u>6</u> a s-trans	d		341	375	103	218
	d + 0.25		205	202	72	131
	d + 0.50		107	94	42	68
	d + 0.75		49	39	21	31
<u>6</u> a s-cis	d		356	374	101	232
	d + 0.25		214	202	71	139
	d + 0.50		112	94	42	73
	d + 0.75		51	39	22	33
<u>6</u> b s-trans	d		333	360	109	220
	d + 0.25		200	194	77	132
	d + 0.50		104	91	45	69
	d + 0.75		48	37	23	32
<u>6</u> c s-trans	d		333	354	117	199
	d + 0.25		200	191	82	120
	d + 0.50		104	89	49	63
	d + 0.75		48	37	25	29
<u>6</u> d s-cis	d		351	366	106	222
	d + 0.25		211	198	74	133
	d + 0.50		110	92	43	70
	d + 0.75		51	38	23	32

On peut donc considérer que la méthode des perturbations appliquée aux orbitales frontières interprète bien la régiosélectivité de la dimérisation des thiocétone  $\alpha\beta$ -éthyléniques étudiées.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses et séparations préparatives par chromatographie gaz-liquide (CGL) ont été effectuées sur un appareil Varian Aerograph 2200 équipé soit d'une colonne de 4 m de long et 3/8" de diamètre remplie de chromosorb WAW 45/60 imprégné de SE30 à 25% ou de carbowax 20 M. Les séparations préparatives par chromatographie en phase liquide ont été réalisées sur colonne de silice Kieselgel 60 (70-230 mesh) Merck avec un mélange éther de pétrole-éther.

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 D. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone, le TMS étant employé en référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, les couplages en hertz (s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet) et le nombre de protons correspondant à un signal est indiqué à la suite.

Les spectres de RMN du carbone 13 ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 60; le solvant utilisé est le chloroforme deutérié, le TMS étant employé en référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

Les spectres d'absorption dans l'IR ont été enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer 221 ou 225, l'échantillon étudié étant soit en film, soit en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Les spectres d'absorption dans l'UV ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckmann Acta M VI, l'échantillon étudié étant dilué dans le cyclohexane ou l'éthanol.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre Varian CH 5 à 70 eV.

Les analyses C, H, S des produits ont été effectuées au service de Microanalyse du CNRS CAEN et ont fourni des résultats correspondant aux valeurs théoriques à  $\pm 0,3\%$ .

Les cétones 1 a-d et 2 a,c,d ont été préparées par condensation du cyclopentadiène avec respectivement la méthylvinylcétone, la pentène-3 one-2<sup>10</sup> la méthyl-3 butène-3 one-2<sup>10</sup> et l'oxyde de mésityle<sup>11</sup> selon des méthodes décrites. Les mélanges des cétones endo 1 et exo 2 ont été séparés par chromatographie gazeuse sauf dans le cas du mélange 1 b + 2 b (95/5) assimilé à la cétone 1 b.

#### Méthode générale de sulfuration des cétones 1 et 2.

Dans une solution dans l'alcool méthylique (5 cm<sup>3</sup>) de 0,035 mole de cétone, 0,040 mole d'orthoformiate de méthyle et 60 mg de chlorure de zinc anhydre, on fait passer un courant d'H<sub>2</sub>S sec pendant 4 à 5 hr tout en maintenant la température à 0°. Le mélange est alors versé sur de la glace, extrait 3 fois par 50 cm<sup>3</sup> de pentane refroidi. L'extrait organique après séchage sur MgSO<sub>4</sub> est concentré sous vide à basse température pour donner une huile qui est purifiée par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange éluant: éther de pétrole/éther (99/1).

#### Sulfuration des cétones endo 1 a-d

1 a,b,c conduisent à une huile incolore: les tétrahydropyranes 5 a,b,c déjà décrits<sup>15</sup>

1 d conduit à l'(endodiméthyl-3,3 bicyclo [2.2.1] heptène-5 yl)-2 éthanethione 3 d<sup>13</sup> qui se réarrange à  $t \geq 50^\circ\text{C}$  en tétrahydropyranne 5 d.

Sulfuration des cétones exo 2 a,c,d: obtention des thiones exo 4 a,c,d; (Rdt 90%).

**Exo(bicyclo [2.2,1] heptène-5-yl-2) éthanethione 4 a. Huile rouge vif;** RMN <sup>1</sup>H: 1,2 (m, 1), 1,35-1,4 (m,2), 1,48 (m,1), 1,95 (m,1), 2,2(m,1), 2,7 (s,3, Me de thioacétyle), 2,9(m,1), 6,1 (m,2, CH = CH); RMN <sup>13</sup>C: 33,4, 42 (2 carbones) 45,2, 48,5, 61 (C2) 137 et 138,5 (C5 et 6) 260 (C = S); IR (film): 3060 cm<sup>-1</sup> (HC = CH); UV (cyclohexane):  $\lambda = 504 \text{ nm}$  ( $\epsilon$  11,8), éthanol:  $\lambda = 494$  ( $\epsilon$  11,4). Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 152.

**Exo (Méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5 yl-2) éthanethione 4 c. Huile rouge vif;** RMN <sup>1</sup>H: 0,97 (m,1), 1,29 (s,4, méthyle + 1H) 1,38 (3m,2), 2,78 (s,3, méthyle de thioacétyle), 2,85 (m,1), 3,31 (m,1), 6,18 (m,2, CH = CH); RMN <sup>13</sup>C: 27,6, 39,5, 39,9, 43,1, 48,9, 51,1, 64,4 (C2) 134,8, 139,3 (C5 et C6) 266 (C = S). IR (film): 3060 cm<sup>-1</sup> (HC = CH); UV (cyclohexane):  $\lambda = 513$  ( $\epsilon$  12,7); (éthanol):  $\lambda = 502$  ( $\epsilon$  12,2); Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 166. Analyse. Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S: C, 72,23; H,8,48; S, 19,28; trouvé: C, 72,25; H, 8,28; S, 19,29.

**Exo (Diméthyl-3,3 bicyclo [2.2.1] heptène-5 yl-2) éthanethione 4 d. Huile rouge vif;** RMN <sup>1</sup>H: 1,01 (s,3, méthyle endo), 1,2(s,3, méthyle exo), 1,45(m,1), 2,1(m,1), 2,33 (m,1), 2,62 (m,1), 2,67(s,3, méthyle de thioacétyle), 2,93 (m,1), 6,2 (m,2, CH = CH); RMN <sup>13</sup>C: 25,5, 29,9, 43,7, 44,2, 46,5, 50,0, 55,5, 70,8, 137,7 et 138,7 (C5 et C6) 262 (C = S); IR (film) 3060 cm<sup>-1</sup> (CH = CH); UV (cyclohexane):  $\lambda = 510$  ( $\epsilon$  13,3); (éthanol):  $\lambda = 494$  ( $\epsilon$  13). Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 180. Analyse: calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>S: C, 73,25; H, 8,94; S, 17,78; trouvé: C, 72,91; H, 8,82; S 17,51.

#### Reactions de rétro-Diels-Alder

Les thiocétone exo 4 a,c,d ou les tétrahydropyranes 5 a-d (produits de réarrangement des thiocétone endo 3 a-d) ont été thermolysés sous haut vide (10<sup>-2</sup> ou 10<sup>-4</sup> torr) selon la technique de thermolyse éclair<sup>26</sup> et le pyrolysate a été piégé à -195° dès la sortie du four sur une matrice de solvant (pentane ou deutérochloroforme) préalablement introduit par distillation.

Lorsque la thermolyse est effectuée sous 10<sup>-4</sup> torr, dans chaque cas on a pu observer un pyrolysate d'une couleur violette intense due à la présence des thiocétone éthyléniques monomères 6 a-d. Lors du réchauffement du récepteur vers -60° la coloration disparaît dans le cas de 6 a,b,c et par chromatographie sur gel de silice on isole les dimères 7 a,b,c. Par contre 6 d reste à l'état de monomère à 60°; sa dimérisation n'a lieu que vers -25°C.

**Méthyl-4 pentène-3 thione-2 6 d:** RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> à -60°): 1,98 (m, 3, Me en 3), 2,2 (m,3, Me en 3), 2,8 (s, 3, Me de thioacétyle), 6,98 (m, 1H éthylénique); UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda = 582$  ( $\epsilon$  10).

- **4H diméthyl - 2,6 vinyl-2 dithiinne-1,3 7 a.** Liquide incolore obtenu par dimérisation de 6 a; RMN <sup>1</sup>H: 1,73 (s, 3, Me en 2), 1,9 (d, J = 1,5, 3, Me en 4), 3,05 (m,2, H en 4), 4,92 (m, 1), 5,13 (m,1), 5,6-5,9 (m,2). RMN <sup>13</sup>C: 23,8, 26,5, 28,52, 112, 115, 131, 140. IR (film): 3090, 1660, 790, 915, 980 cm<sup>-1</sup>. Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 172 (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>) 86 (pic de base).

- **4H triméthyl-2,4,6 propényl-2 dithiinne-1,3 7 b.** Liquide incolore obtenu par dimérisation de 6 b; RMN <sup>1</sup>H: 1,28 (d, J = 7,5, 3, Me en 4), 1,64 (s, 3, Me en 4), 1,72 à 1,83 (multiplet, 6, 2 Me sur double liaison), 3,57 (m,1, H en 4), 5,4-5,6 (multiplet, 3, H éthyléniques); RMN <sup>13</sup>C: 15,6, 18,0, 24,2, 30,0, 38,1, 52,0, 112,1, 119,2, 128,0, 131,9. IR (film): 3060, 1160, 965 cm<sup>-1</sup>. Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 200 (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>), 85 (pic de base), 100 ((M/2), 69%).

- **4H Triméthyl-2,5,6 (isopropényl)-2 dithiinne-1,3 7c.** Produit liquide obtenu par dimérisation de 6 c; RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 1,72 (s, 3, Me en 2), 1,84, 1,88, 1,89 (3s, 9, CH<sub>3</sub> sur double liaison), 3,08 (s élargi, 2, H en 4), 5 à 5,13 (m, 2H éthyléniques); RMN <sup>13</sup>C: 18,5, 20,2 (2 carbones) 27,6, 32,5, 56,8, 115,7, 119,7, 123,7, 144,8. IR (film): 3090, 1670, 900 cm<sup>-1</sup>. Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 200 (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>) 100 (pic de base).

- **4 H tétraméthyl-2,4,4,6 (méthyl-2 propényl)-2 dithiinne-1,3 7 d.** Liquide incolore obtenu par dimérisation de 6 d; RMN <sup>1</sup>H: 1,33 (s, 3, CH<sub>3</sub> en 4), 1,42 (s, 3, CH<sub>3</sub> en 4), 1,73 (d, J = 1,5, 3 CH<sub>3</sub> en 6), 1,8 (s, 3H, CH<sub>3</sub> en 2), 1,88 (m, 6, CH<sub>3</sub> de la chaîne), 5,3 à 5,5 (m, 2, H éthyléniques); RMN <sup>13</sup>C: 19,7, 24,8, 27,3, 31,7, 32,2, 32,35, 44,35, 51,7, 125,4, 128, 129,4, 135,7. IR (film): 1655, 1640, 805, 830 cm<sup>-1</sup>. Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 228 (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>) 111 (pic de base) 114 ((M/2), 12%).

#### Synthèse des dithiannes-1,3 7c, 7d.

Dans une solution de 0,10 mole de cétone  $\alpha\beta$ -éthylénique dans 50 ml d'alcool absolu on fait passer un courant de H<sub>2</sub>S sec et d'HCl gazeux tout en maintenant la solution à 0°. On observe d'abord une coloration violette transitoire puis après 1hr 30 le

mélange réactionnel légèrement rose est versé dans de la glace puis extrait rapidement par du pentane refroidi. L'extrait organique est lavé à l'eau glacée, puis séché à 0° sur  $\text{SO}_4\text{Mg}$ . La solution est concentrée sous vide sans chauffer puis purifiée par chromatographie liquide (éluant éther de pétrole/éther 99/1). Le traitement de la méthyl-3 butène-3 one-2 conduit au dithiène-1,3 7 c avec un rendement de 22%, les autres produits formés n'ont pas pu être séparés. L'oxyde de mésityle conduit au dithiène-1,3 7 d avec un rendement de 49%, les autres produits formés n'ont pas été étudiés.

Isomérisation du m-dithiène 7 d en 0 dithiène 8 d. Le dithiène-1,3 7 d est chauffé sous courant d'azote à 190° pendant 25 minutes. Après refroidissement le mélange est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant l'éther de pétrole comme éluant. On recueille par ordre d'éluion le produit 8 d 56%, un mélange de 2 produits 2,6%, et la troisième fraction 11%: le composé de départ 7 d:

Dihydro-3,4 tétraméthyl-3,4,4,6 (méthyl-2 propényl)-3 dithiène-1,2 8d. Liquide incolore. RMN<sup>1</sup>H: 1,04 (s, 3CH<sub>3</sub> en 4) 1,08 (s, 3, CH<sub>3</sub> en 4) 1,55 (s, 3, CH<sub>3</sub> en 3) 1,78 (d,  $J = 3,3$  CH<sub>3</sub> en 6) 1,86-1,92 (m, 6, CH<sub>2</sub> de la chaîne) 5,24-5,45 (m, 2, H éthyléniques); RMN <sup>13</sup>C: 20,22 23,9 25,7 28,3 28,4 28,8 48,9 124,5 125,7 131,6 138,3; IR (film): 3055, 1650, 1630, 915, 825 cm<sup>-1</sup>. Spectre de masse: 113 ((M/2) - 1, pic de base), 196 (M-32, 69%), 181 (M-47 88%). Analyse, calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>: C, 63,10; H, 8,8; S, 28,1; trouvé: C, 62,95; H, 8,78; S, 27,98.

Mélange de hexaméthyl-2,2,4,6,6,8 2H, 6H dithiocinène-1,5 9 et hexaméthyl-3,5,5,6,6,8 5H, 6H dithiocinène-1,2 10. Liquide incolore. RMN <sup>1</sup>H: 1,25 (s, 12, 4CH<sub>3</sub>) 1,33 (s, 12, 4CH<sub>3</sub>) 1,68 (d,  $J = 1,5$ , 6, 2CH<sub>3</sub> sur double liaison) 1,94 (d,  $J = 1,5$ , 6, 2CH<sub>3</sub> sur double liaison) 5,28 (q,  $J = 1,5$  2H) 5,7 (q = 1,5, 2H).

## REFERENCES

- <sup>1</sup>P. Metzner et J. Vialle, *Bull. Soc. Chim.* 3739 (1970) et Réf. citées.  
<sup>2</sup>P. Metzner et J. Vialle, *Ibid.* 3138 (1972).  
<sup>3</sup>K. B. Lipkowitz et B. P. Mundy, *Tetrahedron Letters* 3417 (1977).  
<sup>4</sup>T. Karakasa et S. Motoki, *J. Org. Chem.* 43, 4147 (1978).  
<sup>5</sup>J. P. Pradere, G. Bouet et H. Quiniou, *Tetrahedron Letters* 3471, (1972).  
<sup>6</sup>W. J. Bailey et M. Izogawa, *Am. Chem. Soc. Div. Polymer. Chem. Preprints* 14, 300, (1973).  
<sup>7</sup>H. G. Giles, R. A. Marty et P. de Mayo <sup>a</sup> *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 409 (1974); <sup>b</sup> *Can J. Chem.* 54, 537 (1976).  
<sup>8</sup>P. Beslin, D. Lagain et J. Vialle, *Tetrahedron Letters* 2677 (1979).  
<sup>9</sup>J. G. Dinwiddie Jr. et S. P. McManus, *J. Org. Chem.* 30, 766 (1965).  
<sup>10</sup>G. Stork et R. N. Guthikonda, *Tetrahedron Letters* 2755 (1972).  
<sup>11</sup>Tse-Lik Ho, *Synth. Comm.* 4, 189 (1974).  
<sup>12</sup>P. Metzner, Communication personnelle.  
<sup>13</sup>P. Beslin, D. Lagain et J. Vialle, *J. Org. Chem.* 45, 2517 (1980).  
<sup>14</sup>U. Eisner et T. Krishnamurthy, *Tetrahedron* 27, 5735 (1971).  
<sup>15</sup>R. J. C. Kleipool, A. C. Tas, H. Maarse et R. Necter, H. T. Badings, *Z. Lebensm. Unters-Forsch.* 53, 161 (1976).  
<sup>16</sup>C. Demuyck, M. Prudhomme et A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 192 (1966).  
<sup>17</sup>J.H. Bowe, S. O. Lawesson, J. O. Madsen, C. Nolde, G. Schroll et D. William, *J. Chem. Soc.* 946 (1966).  
<sup>18</sup>P. Gosselin, S. Masson et A. Thuillier, *Tetrahedron Letters* 2421 (180).  
<sup>19</sup>P. de Mayo et H. Y. Ng, *Can. J. Chem.* 55, 3763 (1977).  
<sup>20</sup>O. Eisenstein, J. M. Lefour Nguyen Trong Anh et R. F. Hudson, *Tetrahedron* 33, 523 (1977); C. Minot et Nguyen Trong Anh, *Ibid.* 33, 532 (1977).  
<sup>21</sup>Programme Gaussian 70. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield M. D. Newton et J. A. Pople, QCPE, Pgm 236, Bloomington, Indiana.  
<sup>22</sup>W. Kutzelnigg, *Pure and Appl. Chem.* 49, 981 (1977).  
<sup>23</sup>P. Bruna, R. J. Buenker et S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* 22, 375 (1977).  
<sup>24</sup>Programme Gaussian 76. J. S. Binkley, R. A. Whitehead, P. C. Hariharan, S. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre et M. D. Newton, QCPE, Pgm 368, Bloomington, Indiana. Version comportant l'option "force optimisation", H. B. Schlegel, Queens University, Kingston, Canada. Modifié par M. Peterson et R. Poirier, Dept. of Chemistry, Toronto, Ontario, Canada. Nous remercions Monsieur Poirier qui nous a fourni ce programme.  
<sup>25</sup>J. C. Meslin, Y. T. N'Guessan, H. Quiniou et F. Tonnard, *Tetrahedron* 31, 2679 (1975); J. C. Meslin et H. Quiniou, *Ibid.* 31, 3055 (1975); J. P. Pradere, Y. T. N'Guessan, H. Quiniou et F. Tonnard, *Ibid.* 31, 3059 (1975).  
<sup>26</sup>J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2567 (1974).