

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la
FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE
pour obtenir
le titre de Docteur Troisième Cycle
par

Marius MARTIN

Maître-es-Sciences



SYNTHESE DES S-THIOACETATES

D' α - ET DE β - TETRAHYDOPYRANNYLE

APPLICATIONS

Membres du Jury : MM. Ch. GLACET, Président
J. LANDAIS, Examineur
L. BASSERY, Examineur

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURCANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISSELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Phychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. Le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

.../...

.../...

M. LIEBAEFT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU OUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLEP François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

.../...

.../...

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. FERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
M ^{lle} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M ^{me} LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique

.../...

.../...

M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Phychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN Justin Nicole	Mathématiques

-:~:~:~:~:~:-

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique III de la Faculté des Sciences de Lille.

Je suis redevable à Monsieur le Professeur Ch. Glacet du temps qu'il m'a consacré en discussions utiles et enrichissantes ; je le remercie très vivement d'avoir accepté la présidence du jury. Qu'il soit assuré de mon profond respect.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur J. Landais pour la sympathie qu'il a toujours manifestée à mon égard. Je lui suis reconnaissant de faire partie de mon jury.

Monsieur L. Bassery, mon Directeur de Recherche, m'a toujours conseillé de façon fort judicieuse et a dirigé ce travail avec une bienveillante attention. Je suis très heureux de lui en rendre hommage.

Je remercie également mes camarades de laboratoire pour leur aide précieuse. Mon ami C. Leroy trouvera ici mention de l'agrément que j'ai à travailler à ses côtés.

A ma femme,

toute mon affection.

A mes parents,

témoignage de ma reconnaissance.

PARTIE THEORIQUE

- 0 - 0 - 0 - 0 -

I N T R O D U C T I O N .

-.-.-.-.-.-

Dans la série des sulfures de tétrahydropyrannyle, les sulfures d' α -tétrahydropyrannyle sont les seuls connus. Ils sont facilement préparés par addition d'un thiol sur le Δ 2-dihydropyranne (1), (2), (3) ; les rendements sont d'ailleurs améliorés en utilisant un excès de Δ 2-dihydropyranne et en catalysant la réaction par quelques gouttes d'acide orthophosphorique. Par contre les sulfures de β -tétrahydropyrannyle et les tétrahydropyrannethiols -2 et -3 ne sont pas synthétisés à notre connaissance. Ce mémoire est donc consacré à leur préparation à partir des S-thioacétates de tétrahydropyrannyle.

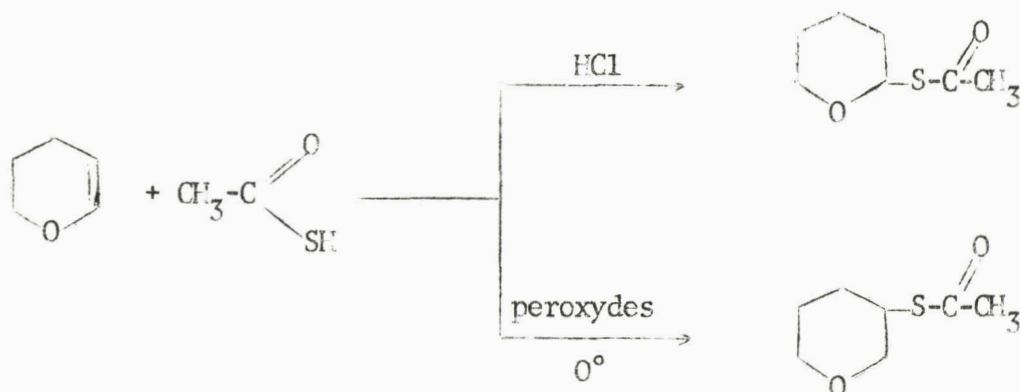
L'hydrolyse alcaline des S-thioacétates de tétrahydropyrannyle, obtenus par addition d'acide S-thioacétique au Δ 2-dihydropyranne, fournit les tétrahydropyrannethiolates de potassium correspondants qui permettent de synthétiser :

- a) Les tétrahydropyrannethiols -2 et -3 par acidification.
- b) Les sulfures de tétrahydropyrannyle par condensation avec un dérivé halogéné.

I - ADDITION D'ACIDE S-THIOACETIQUE AU Δ^2 -DIHYDROPYRANNE :

Jusqu'à présent, les réactions d'addition d'acide S-thioacétique concernent les oléfines cycliques et acycliques. Plusieurs auteurs (4), (5), (6) montrent que l'addition est normale en présence d'un acide fort mais devient anormale (anti MARKOVNIKOFF) en l'absence de catalyseur. D'autres auteurs (7), (8) trouvent que des traces de peroxydes catalysent fortement l'addition anormale.

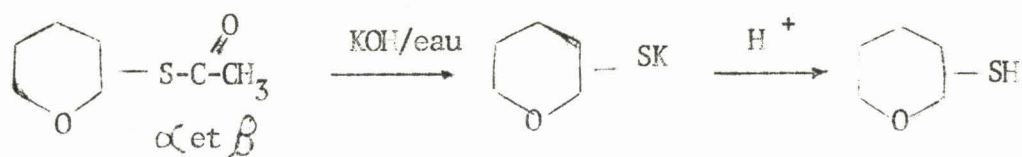
Une étude chromatographique de l'addition, sans catalyseur, de l'acide S-thioacétique au Δ^2 -dihydropyranne révèle l'existence de deux produits : le S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle et le S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle. Ces deux formes sont préparées sélectivement en opérant soit en présence d'acide chlorhydrique, soit en présence de peroxydes de benzoyle vers 0°.



L'identification est assurée par la différence de leurs propriétés chimiques : décomposition thermique et hydrolyse acide. Les dosages de soufre permettent de contrôler leur pureté. Les structures sont vérifiées par spectroscopie infrarouge et par R.M.N. (les spectres R.M.N. sont effectués avec CCl_4 comme solvant et le TMS comme référence interne).

II - PREPARATION DES TETRAHYROPYRANNETHIOLS -2 ET -3 :

L'hydrolyse alcaline des S-thioacétates de tétrahydropyrannyle conduit, après acidification, aux tétrahydropyrannethiols -2 et -3.



La fonction thiol est caractérisée par le dérivé cristallisé obtenu avec le dinitro -2,4 chlorobenzène. Elle est dosée soit par sulfhydrymétrie, soit par une solution de nitrate d'argent. Le comportement du tétrahydropyrannethiol -2 est différent de celui d'un thiol classique ; nous rencontrons quelques difficultés quant à sa distillation et son utilisation.

III - PREPARATION DES SULFURES DE TETRAHYDROPYRANNYLE :

L'action d'un dérivé iodé ou bromé sur les tétrahydropyrannethiolates fournit les sulfures de tétrahydropyrannyle correspondants.



Nous utilisons des halogénures saturés, primaires et secondaires, des insaturés, des aromatiques et des dérivés ω -dihalogénés. Cette méthode donne des rendements moyens pour les sulfures d'alkyle et d' α -tétrahydropyrannyle. Par contre, pour les sulfures de β -tétrahydropyrannyle, nous obtenons de meilleurs résultats que par addition d'un thiol sur le Δ^2 -dihydropyranne en présence de peroxydes.

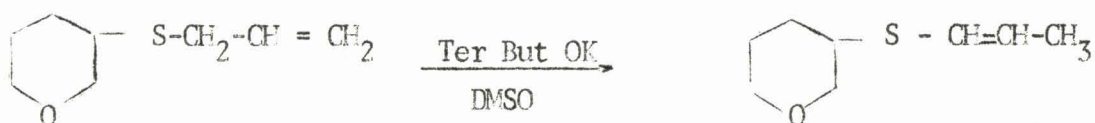
En effet, l'addition directe produit toujours un mélange de sulfures d' α - ou de β -tétrahydropyrannyle inséparables à la distillation. Le sulfure d' α -tétrahydropyrannyle est alors éliminé par dégradation thermique ce qui entraîne une diminution des rendements et de la pureté du sulfure de β -tétrahydropyrannyle.

La pureté des sulfures insaturés est déterminée par les dosages de soufre et les indices d'hydrogène. Les fonctions insaturées sont repérées en infrarouge et R.M.N.

IV - PREPARATION DES SULFURES DE PROPENE-1 YLE ET DE β -TETRAHYDROPYRANNYLE,
DE PROPYNE-1 YLE ET DE β -TETRAHYDROPYRANNYLE :

Ces deux sulfures semblent difficilement accessibles par la méthode précédente, aussi nous les préparons en isomérisant les sulfures allylique et propargylique par le tertiobutylate de potassium dans le DMSO.

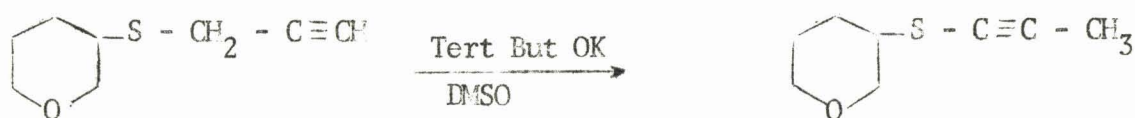
a) Sulfure de propène-1 yle et de β -tétrahydropyrannyle :



D.S. TARBEL et W.E. LOVETT (9) isomérisent des sulfures allyliques par un mélange EtONa-EtOH sous azote ; appliqué au sulfure d'allyle et de β -tétrahydropyrannyle, nous obtenons 44 % de transformé après huit heures de réaction. L'isomérisation par le tertiobutylate de potassium est totale en deux heures de temps. Il faut remarquer que le tertiobutylate de potassium a déjà servi à isomériser les éthers et amines allyliques (10), (11), (12) (13). D'autre part, la mésomérie de l'anion allylique a été signalée dans le cas suivant (14) :



b) Sulfure de propyne-1 yle et de β -tétrahydropyrannyle :



Les éthers et thioéthers α -acétyléniques du genre : $\phi - \text{C} \equiv \text{C} - \underset{\text{SEt}}{\overset{\text{OEt}}{\text{C}}}$ sont isomérisés en alléniques par une solution de tertiobutylate de potassium

dans le DMSO (15)(16). Ces composés ne possédant qu'un seul hydrogène en α de la triple liaison, la réaction ne peut dépasser le stade allénique. Dans les mêmes conditions, le sulfure de propargyle et de β -tétrahydropyrannyle est isomérisé en sulfure acétylénique disubstitué. Il est vraisemblable que l'on passe par l'intermédiaire de la forme allénique : la même expérience reconduite en utilisant une solution de potasse à 10 % dans le méthanol vers 30°, fournit un mélange de sulfures allénique et acétylénique disubstitué après 24 heures de réaction. Les différentes fonctions sont caractérisées en infrarouge et R.M.N.

CONCLUSION.

Les S-thioacétates de tétrahydropyrannyle nous ont permis d'isoler avec de bons rendements, les tétrahydropyrannethiols -2 et -3 et surtout les sulfures de β -tétrahydropyrannyle. Cette dernière méthode est générale pour les dérivés halogénés primaires et secondaires mais ne semble pas applicable, dans nos conditions opératoires, aux dérivés halogénés tertiaires.

PARTIE EXPERIMENTALE .

- 0 - 0 - 0 - 0 -

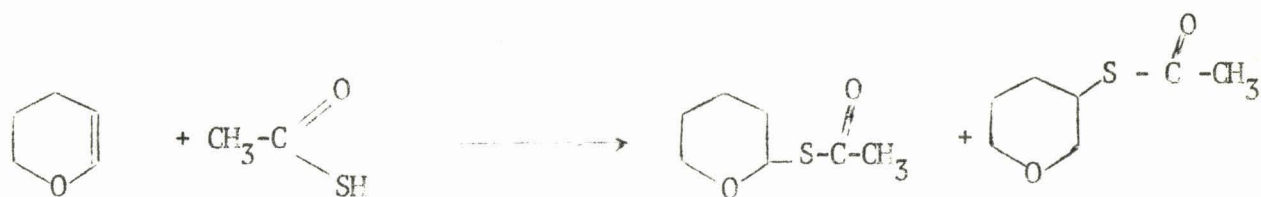
1^{ère} PARTIE

=====

ADDITION D'ACIDE S-THIOACETIQUE AU Δ 2-DIHYDROPYRANNE.

=====

I - ADDITION SANS CATALYSEUR.



Dans un ballon tricol muni d'un agitateur magnétique et équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, 38 g (0,5 mole) d'acide S-thioacétique sont additionnés goutte à goutte à 42 g (0,5 mole) de Δ 2-dihydropyranne. La réaction est exothermique et rapide. Lorsque l'effet thermique a cessé le milieu est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 % pour éliminer l'acide S-thioacétique qui n'a pas réagi ; on extrait à l'éther; les phases étherées, lavées à l'eau, sont séchées sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est chassé sous vide et on distille un mélange de S-thioacétates de tétrahydropyrannyle avec un rendement de 80 %.

A ce stade nous ne savons pas lequel est le S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle ou de β -tétrahydropyrannyle. Ces deux formes sont identifiées par les expériences ultérieures en milieu acide et peroxydique.

Les proportions des S-thioacétates d' α - et de β -tétrahydropyrannyle sont déterminées par dosages chromatographiques en phase vapeur. On utilise une colonne de CARBOWAX 20M à 10 % supporté par du Chromosorb P et chauffée à 140°. Le pic correspondant au S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle sort en

tête du chromatogramme. Nous trouvons :

36 % de S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle,

64 % de S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle.

S-thioacétate de tétrahydropyrannyle : $C_7H_{12}O_2S$

$Eb_{0,4} = 60-62^\circ$; $n_D^{20} = 1,5018$; $d_4^{20} = 1,110$.

R.M. : Calc. 42,14 ou 42,19 ; tr. 42,52.

S % : Calc. 20,01 ; tr. 19,98.

II - PREPARATION DU S-THIOACETATE D' α -TETRAHYDROPYRANNYLE.



Avec un montage identique au précédent, on refroidit 25,2 g (0,3 mole) de Δ 2-dihydropyranne dans la glace pilée et on ajoute lentement 4 cc d'acide chlorhydrique RP : c'est la quantité à ne pas dépasser pour éviter la polymérisation 22,8 g (0,3 mole) d'acide S-thioacétique sont ajoutés goutte à goutte à température ambiante. Après deux heures de réaction, le milieu est lavé avec une solution de soude jusqu'à neutralisation. On extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium anhydre. Une distillation sur carbonate de potassium conduit au S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle avec un rendement de 70 %.

S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle : $C_7H_{12}O_2S$

$Eb_{0,4} = 61-62^\circ$; $n_D^{20} = 1,5022$; $d_4^{20} = 1,105$.

R.M. : Calc. 42,14 , tr. 42,74.

S % : Calc. 20,01 ; tr. 20,01.

Chromatographie en phase vapeur :

Le chromatogramme ne présente plus que le pic correspondant au

S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle.

Stabilité thermique :

Le *S*-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle, chauffé à pression atmosphérique vers 200°, se décompose en Δ 2-dihydropyranne et acide *S*-thioacétique. Le Δ 2-dihydropyranne est caractérisé par la dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' ω -hydroxypentanal. Le point de fusion est de 113,8° et ne régresse pas pour un mélange avec l'échantillon obtenu à partir du Δ 2-dihydropyranne pur.

Hydrolyse acide :

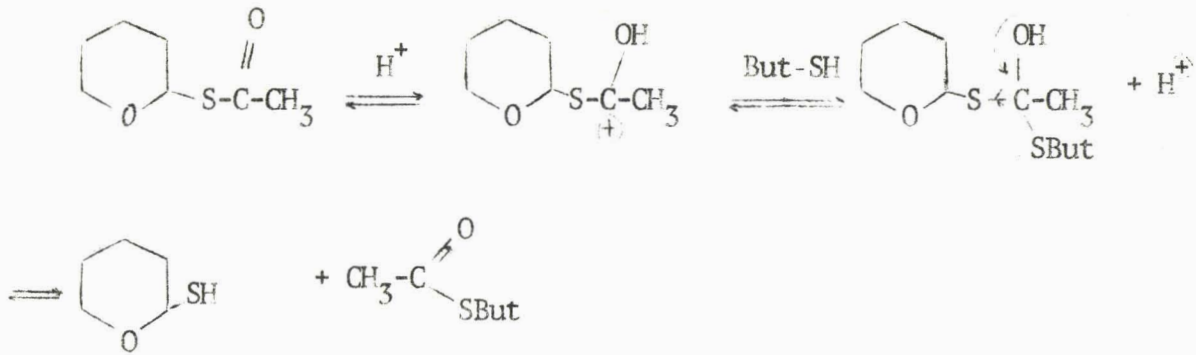
A 1g de *S*-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle dissous dans 50 cc d'alcool éthylique, on ajoute 30 cc d'eau puis 1 g de dinitro -2,4 phénylhydrazine dissous dans 50 cc d'alcool et additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 2. Le tout est chauffé en agitant pendant quatre heures. Après refroidissement la dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' ω -hydroxypentanal précipite.

Au cours de la réaction plusieurs prises sont chromatographiées et on note la présence de tétrahydropyrannethiol -2 ; d'autre part si le tube réfrigérant est relié à une fiole contenant une solution aqueuse de nitrate d'argent, il y a précipitation de sulfure d'argent : l'hydrogène sulfuré peut provenir de l'hydrolyse acide du tétrahydropyrannethiol -2.

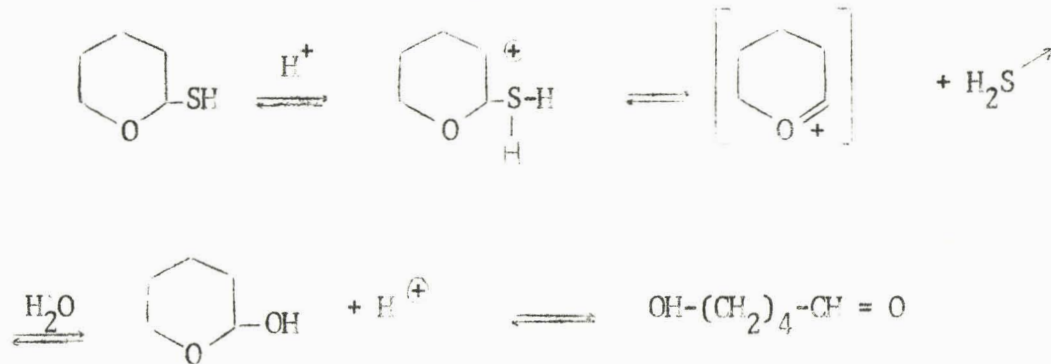
Parallèlement à cette réaction, on place en étuve à 40°, une ampoule scellée contenant 0,1 mole de *S*-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle, 0,1 mole de butanethiol et un cristal d'acide paratoluènesulfonique. La réaction plus lente que la précédente, permet une étude plus précise en chromatographie. Après une semaine de réaction, le chromatogramme présente trois pics principaux :

- . Le pic du *S*-thioacétate de butyle,
- . Le pic du tétrahydropyrannethiol -2,
- . Le pic du *S*-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle.

La présence de ces trois produits peut s'expliquer par le mécanisme suivant :



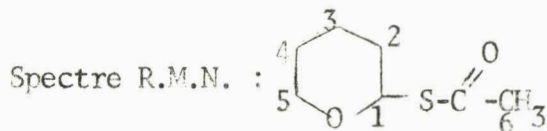
L'hydrolyse acide doit donc se faire selon un mécanisme semblable à celui de l'hydrolyse acide des esters ou thioesters. L' ω -hydroxypentanal caractérisé provient alors de l'hydrolyse du tétrahydropyrannethiol -2.



Spectre infrarouge :

Vibrations de la fonction S-thioacétate : 1690 cm^{-1} (TF), 1105 cm^{-1} (TF)
 950 cm^{-1} (TF)

Vibration de valence de la fonction étheroxyde : 1080 cm^{-1} (TF).



- δ_1 = triplet à $5,57 \text{ ppm}$ ($J_{1-2} = 4 \text{ Hz}$)
- $\delta_2, \delta_3, \delta_4$ = massif à $1,65 \text{ ppm}$
- δ_5 = massif à $3,68 \text{ ppm}$
- δ_6 = singulet à $2,27 \text{ ppm}$.

III - PREPARATION DU S-THIOACETATE DE β -TETRAHYDROPIRANNYLE :

a) Addition à température ambiante :

8,4 g (0,1 mole) de Δ 2-dihydropyranne sont additionnés goutte à goutte à 7,6 g (0,1 mole) d'acide S-thioacétique contenant 50 mg de peroxydes de benzoyle. L'effet thermique atteint 50-60° et cesse après une demi-heure de réaction. La distillation conduit aux S-thioacétates d' α -et de β -tétrahydropyrannyle dans les proportions :

83 % de S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle,

17 % de S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle.

Le mélange distille entre 60-61° sous 0,4 mm de Hg ; le rendement est de 80 %.

Séparation des deux isomères :

Cette séparation est basée sur la différence de stabilité thermique des deux isomères. Le S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle se décompose à pression atmosphérique vers 200° en Δ 2-dihydropyranne et acide S-thioacétique ; le S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle quant à lui est stable. On chauffe le mélange et distille le Δ 2-dihydropyranne et l'acide S-thioacétique ; la décomposition est suivie en chromatographie en phase vapeur afin d'arrêter le chauffage lorsque le pic de l'isomère α - n'existe plus. Sur 12 g de mélange initial nous recueillons 9,6 g de S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle brut ; la distillation nous donne un rendement de 63 % par rapport au mélange initial.

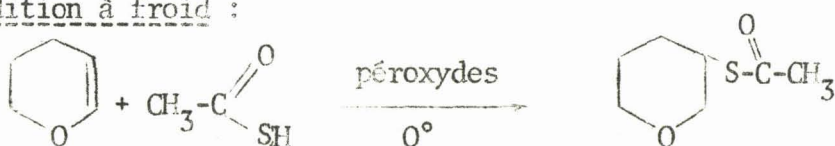
S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle : $C_7H_{12}O_2S$

$Eh_{0,4} = 59-60^\circ$; $n_D^{23} = 1,5009$; $d_4^{23} = 1,110$.

R.M : Calc. 42,19 ; tr. 42,45.

S % : Calc. 20,01 ; tr. 19,99.

b) Addition à froid :



Lors d'une même réaction mais à reflux vers 100° on constate une augmentation de la proportion de S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle malgré les peroxydes.

L'addition du Δ 2-dihydropyranne à l'acide S-thioacétique est donc faite en refroidissant le ballon dans la glace pilée. La réaction est certes plus lente mais elle ne donne que le S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle. En fin de réaction l'acide S-thioacétique n'ayant pas réagi est éliminé par lavage avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 %.

L'addition en proportions stœchiométriques donne un rendement de 75 %. Avec un excès de 20 % en acide S-thioacétique le rendement, par rapport au Δ 2-dihydropyranne, est alors de 82 % après huit heures de réaction.

S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle : $C_7H_{12}O_2S$

$Eb_{0,3} = 56^\circ$; $n_D^{23} = 1,5010$; $d_4^{23} = 1,111$

R.M. : Calc. 42,19 ; tr. 42,49.

S % : Calc. 20,01 ; tr. 19,95.

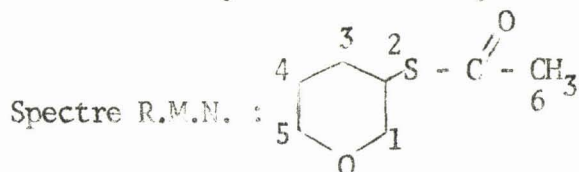
Hydrolyse acide :

La réaction caractéristique avec la dinitro -2,4 phénylhydrazine est négative.

Spectre infrarouge :

Vibrations de la fonction S-thioacétate : 1695 cm^{-1} (TF), 1100 cm^{-1} (TF)
 955 cm^{-1} (TF).

Vibration de valence de la fonction étheroxyde : 1085 cm^{-1} (TF).



\int_1, \int_5 = massif entre 3,38 et 3,88 ppm

\int_2 = massif à 3,21 ppm

\int_3, \int_4 = massif à 1,70 ppm

\int_6 = singulet à 2,28 ppm.

II ème PARTIE.

PREPARATION DES TETRAHYDROPYRANNETHIOLS -2 ET -3

I - PREPARATION DU TETRAHYDROPYRANNETHIOL -2

Dans un ballon contenant 8 g (0,05 mole) de S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle et 10 cc d'alcool éthylique, on ajoute 50cc de potasse à 20 %. La température s'élève à 32° ; l'agitation est maintenue pendant une heure. L'acidification par l'acide chlorhydrique concentré se fait à une température voisine de 10°. Trois extractions à l'éther sont pratiquées ; les phases étherées sont lavées à l'eau puis séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation de l'éther sous vide et à froid, le produit est distillé rapidement sous azote.

Plusieurs remarques peuvent être apportées :

Une chromatographie, en phase gaz, du thiol brut révèle une faible quantité de produits secondaires et non transformés ; la pureté du thiol est améliorée en procédant d'abord à une première extraction à l'éther sur la solution aqueuse non acidifiée.

Le sulfate de magnésium est préféré au carbonate de potassium comme desséchant ; en présence d'une trace d'eau le produit se résinifie et ne distille plus.

Le rendement en tétrahydropyrannethiol -2 dépend de la vitesse de distillation ; ainsi à l'issue d'une distillation normale sous 8 et 11 mm de Hg, le rendement n'est que de 35 % ; par contre si celle-ci est effectuée rapidement sous 11 mm et sur toile le rendement atteint 76 %. Pour éviter les pertes le récepteur est plongé dans la carboglace.

Quelques semaines après sa distillation le tétrahydropyrannethiol -2 devient visqueux ; son indice de réfraction s'élève à 1,5410 à 23° et son spectre infrarouge présente une raie -OH à 3350 cm^{-1} .

Tétrahydropyrannethiol -2 : $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}$

$E_{b,11} = 57-59^\circ$; $n_D^{20} = 1,4968$; $d_4^{20} = 1,062$.

R.M. : Calc. 32,57 ; tr. 32,54.

S % : Calc. 27,07 ; tr. 26,97.

Caractérisation de la fonction thiol :

La fonction thiol est caractérisée par son dérivé cristallisé obtenu avec le dinitro -2,4 chlorobenzène :

1/2 g de produit est dissous dans 10 cc d'alcool absolu avec 2 cc de soude aqueuse à 10 %. A cette solution est additionnée une solution de 1 g de dinitro-2,4 chlorobenzène dans 5 cc d'alcool.

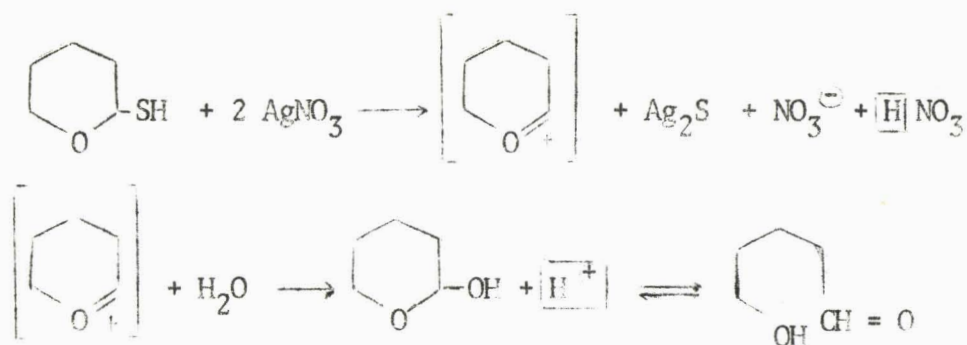
C'est un dérivé cristallisé jaune dont le point de fusion, après recristallisation de l'alcool, est de 99,5 - 100°.

S % : Calc. 11,26 ; tr. 11,20.

Dosage de la fonction thiol :

Les thiols peuvent être dosés par une solution aqueuse de nitrate d'argent, l'acide nitrique libéré étant neutralisé par une solution de soude titrée ; le dosage est suivi par pH métrie.

Dans le cas du tétrahydropyrannethiol-2 ce n'est pas le tétrahydropyrannethiolate d'argent qui précipite mais le sulfure d'argent. Après filtration du sulfure d'argent, on caractérise, sur le filtrat, l' ω -hydroxy-pentanal par sa dinitro -2,4 phénylhydrazone ($F = 113,5^\circ$). Les réactions suivantes peuvent être proposées :



Deux ions H^+ sont donc libérés par mole de thiol dosé.

En pratique, pour un échantillon de 0,5089 g (0,00430 mole) l'acide nitrique formé est neutralisé par 0,00845 mole de soude. La pureté en fonction thiol est de 98,3 %.

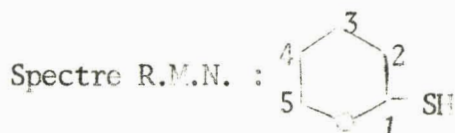
Hydrolyse acide :

Suivant un processus analogue à celui d'hydrolyse acide des sulfures d'alkyle et d' α -tétrahydropyrannyle, décrit ultérieurement, on caractérise l' α -hydroxytétrahydropyranne par la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l' ω -hydroxypentanal.

Spectre infrarouge :

Vibration -SH : 2250 cm^{-1} (f).

Vibration de la fonction étheroxyde : 1080 cm^{-1} (TF).



δ_1 = massif à 5,12 ppm

$\delta_2, \delta_3, \delta_4$ = massif à 1,65 ppm

δ_5 = massifs à 3,55 et 4,01 ppm

δ_{SH} = doublet à 2,08 ppm (J = 7 Hz)

II - PREPARATION DU TETRAHYDROPYRANNETHIOL -3

16 g (0,1 mole) de S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle, 100 cc de potasse aqueuse à 20 % et 50 cc d'alcool éthylique sont portés à reflux pendant une heure. L'alcool est ensuite chassé sous vide ; le milieu refroidi est acidifié par l'acide acétique glacial jusqu'à neutralisation. Après extraction à l'éther, les phases étherées sont lavées à l'eau et séchées sur carbonate de potassium. Le tétrahydropyrannethiol-3 est isolé avec un rendement de 85 %.

Tétrahydropyrannethiol -3 : $C_5H_{10}OS$

$Eb_{7,5} = 46-47^\circ (65^\circ_{21})$; $n_D^{20} = 1,4971$; $d_4^{20} = 1,057$.

R.M. : Calc. 32,62 ; tr. 32,67.

S % : Calc. 27,07 ; tr. 26,94.

Caractérisation de la fonction thiol :

Le dérivé cristallisé obtenu avec le dinitro -2,4 chlorobenzène a pour point de fusion $114,8^\circ$ après plusieurs recristallisations de l'alcool éthylique.

S % : Calc. 11,26 ; tr. 11,24.

Dosage de la fonction thiol :

a) par sulfhydrométrie :

Un échantillon d'environ 0,1 g de thiol est versé dans une solution d'iode titrée ; la quantité excédente d'iode est évaluée au moyen du thiosulfate de sodium.

La pureté en fonction thiol est de 99,5 %.

b) Par une solution de nitrate d'argent :

Dans ce cas, le thiolate d'argent précipite : une mole de thiol libère un ion H^+ . La pureté en fonction thiol est de 99 %.

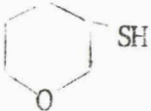
Le dosage par le nitrate d'argent est déficitaire par rapport au

dosage par sulfhydrométrie.

Spectre infrarouge :

Vibration -SH : 2250 cm^{-1} (f)

Vibration de la fonction étheroxyde : 1080 cm^{-1} (TF)

Spectre R.M.N. : 

δ_{SH} = doublet à $1,47 \text{ ppm}$ ($J = 7,5 \text{ Hz}$).

III ème PARTIE.

PREPARATION DES SULFURES D' α - ET DE β - TETRAHYDROPIRANNYLE.

Pour certains dérivés halogénés il est préférable de préparer le tétrahydropyrannethiolate à partir du tétrahydropyrannethiol. Suivant que le tétrahydropyrannethiolate dérive du S-thioacétate de tétrahydropyrannyle ou du tétrahydropyrannethiol, nous employons deux méthodes différentes :

a) à partir du S-thioacétate de tétrahydropyrannyle.

16 g (0,1 mole) de S-thioacétate, 100 cc de potasse aqueuse à 20 % et 50 cc d'alcool éthylique sont mis à reflux pendant une heure. A la solution on ajoute 0,2 mole d'iodure ou de bromure et le mélange est de nouveau porté à reflux pendant une demi-heure. Après refroidissement, le sulfure est extrait à l'éther; les phases étherées sont lavées à l'eau et séchées sur carbonate de potassium; le solvant est chassé sous vide. La distillation se fait sur carbonate de potassium pour les sulfures d'alkyle et d' α -tétrahydropyrannyle ou sous azote pour les autres sulfures.

b) à partir du tétrahydropyrannethiol.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, 50 cc d'alcool absolu, 11,8 g (0,1 mole) de tétrahydropyrannethiol et 2,3 g (0,1 at-g) de sodium sont mis en contact jusqu'à disparition complète du sodium. Une grande partie de l'alcool est chassé sous vide et le dérivé halogéné est ajouté. Au besoin le milieu est chauffé; après hydrolyse, le sulfure est extrait à l'éther.

I - PREPARATION DU SULFURE D'ETHYLE ET D' α -TETRAHYDOPYRANNYLE :

Comme la préparation des sulfures d'alkyle et d' α -tétrahydropyrannyle à partir du S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle, donne de moins bons résultats que l'addition directe d'un thiol sur le Δ^2 -dihydropyranne en présence d'acide, cette réaction nous sert surtout de caractérisation du S-thioacétate d' α -tétrahydropyrannyle. Nous préparons uniquement le sulfure d'éthyle et d' α -tétrahydropyrannyle ; le rendement est de 59 %.

Sulfure d'éthyle et d' α -tétrahydropyrannyle : $C_7H_{14}OS$

$Eb_7 = 72^\circ$; $n_D^{20} = 1,4872$; $d_4^{20} = 1,005$.

R.M. : Calc. 42,03 ; tr. 41,79.

S % : Calc. 21,74 ; tr. 21,86.

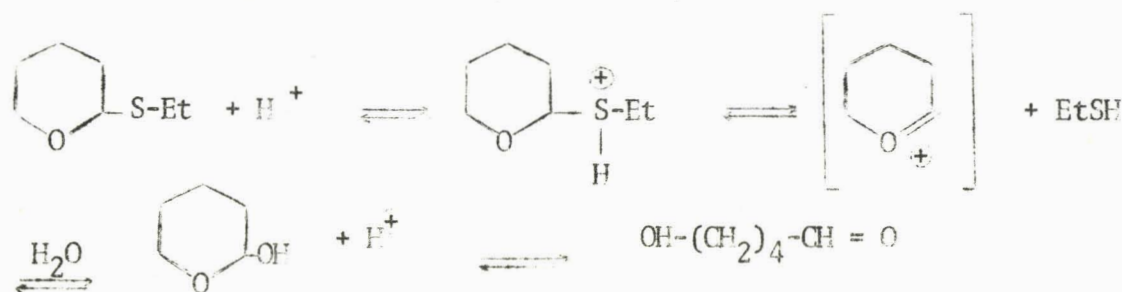
Stabilité thermique :

Le sulfure d'éthyle et d' α -tétrahydropyrannyle chauffé vers 200° à pression atmosphérique, libère l'éthanethiol et le Δ^2 -dihydropyranne. L'éthanethiol est caractérisé par son dérivé cristallisé obtenu avec le dinitro -2,4 chlorobenzène. Ce dérivé cristallisé fond à $113,6^\circ$; le point de fusion ne régresse pas lors d'un mélange avec l'échantillon obtenu à partir de l'éthanethiol pur.

Le Δ^2 -dihydropyranne est caractérisé par la dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' ω -hydroxypentanal qui fond entre $113,5^\circ$ et 114° .

Hydrolyse acide :

C. BANFORD, B. CAPON et W.G. OVEREND (17) pour l'hydrolyse acide des S-éthyl et S-phényl I-thiogluco-pyrannosides ; G.E. LIENHARD et W.P. JENCKS (18) pour celle des sulfures d'alkyle et d' α -tétrahydropyrannyle proposent un mécanisme qui, appliqué à notre cas particulier, est :



L' α -hydroxytétrahydropyranne est caractérisé par la dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' ω -hydroxypentanal.

Le sulfure, resynthétisé par addition directe de l'éthanethiol sur le Δ 2-dihydropyranne, avec un rendement de 94 %, présente les mêmes constantes physiques que précédemment.

II - PREPARATION DES SULFURES DE β -TETRAHYDOPYRANNYLE.

Préparation des sulfures d'alkyle et de β -tétrahydropyrannyle :

Les constantes physiques des sulfures d'alkyle et de β -tétrahydropyrannyle préparés par les deux méthodes décrites sont groupées dans le tableau ci-dessous :

RX	Rdt %	Eh _{mmHg}	n _D [°]	d ₄ [°]	RM calc.	tr.	S % calc.	tr.
(CH ₃ Br	81	54-55 ₅	1,4920 ²⁰	1,027 ²⁰	37,53	37,48	24,25	24,08
(C ₂ H ₅ I	80	75 ₈	1,4911 ²⁰	1,006 ²⁰	42,08	42,11	21,92	21,86
(nC ₃ H ₇ I	80	58 _{0,6}	1,4862 ²⁴	0,980 ²⁴	46,72	46,89	20,00	20,19
(isoC ₃ H ₇ I	65	6I ₃	1,4822 ²⁴	0,970 ²⁴	47,19	47,12	20,00	20,07
(nC ₄ H ₉ I	83	70 _{0,5}	1,4856 ²⁰	0,969 ²⁰	51,37	51,56	18,39	18,39
(isoC ₄ H ₉ Br	71	75 _{I,5}	1,4823 ²³	0,969 ²³	51,45	51,27	18,39	18,47

Préparation du sulfure d'allyle et de β -tétrahydropyrannyle :

Il résulte de l'action du bromure d'allyle sur le tétrahydropyrannethiolate-3 de potassium. Rendement = 94 %.

Sulfure d'allyle et de β -tétrahydropyrannyle : $C_8H_{14}OS$

$Eb_{1,1} = 68^\circ$; $n_D^{20} = 1,5073$; $d_4^{20} = 1,019$

R.M. : Calc. 46,38 ; tr. 46,23.

S % : Calc. 20,26 ; tr. 20,23.

Indice d'hydrogène : calc. 141,6 ; tr. 140,7.

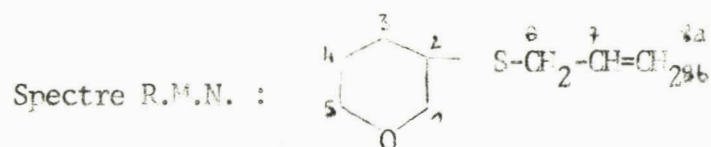
1,1273 g de produit dans 10 cc d'alcool absolu contenant 1 g de charbon palladié à 10 %, fixe 158,72 cc d'hydrogène (volume ramené aux conditions normales) alors que la théorie exige 159,04 cc.

Spectre infrarouge :

Vibrations de la fonction éthylénique allylique :

3090 cm^{-1} (f) ; 1835 cm^{-1} (tf) ; 1635 cm^{-1} (F) ; 1405 cm^{-1} (F) ; 1290 cm^{-1} (f) ; 990 cm^{-1} (TF) ; 910 cm^{-1} (TF).

Vibration de la fonction étheroxyde : 1085 cm^{-1} (TF).



δ_1, δ_5 = massifs à 3,30 et 3,88 ppm

δ_2 = massif à 2,62 ppm

δ_3, δ_4 = massif à 1,65 ppm

δ_6 = massif à 3,19 ppm

δ_7 = massif entre 5,47 et 6,15 ppm

δ_{8a}, δ_{8b} = massifs à 4,95 et 5,15 ppm.

Préparation du sulfure de propargyle et de β -tétrahydropyrannyle :

Nous utilisons le tétrahydropyrannethiol -3 et le bromure de propargyle. L'addition du bromure se fait en maintenant le milieu à une température inférieure à 18°. Rendement = 88 %. Le produit incolore sous azote, jaunit assez rapidement lorsqu'il est au contact de l'air

Sulfure de propargyle et de β -tétrahydropyrannyle : $C_8H_{12}OS$

$E_{b_{0,15}} = 59^\circ$; $n_D^{21} = 1,5214$; $d_4^{21} = 1,068$.

R.M. = Calc. 44,72 ; tr. 44,58.

S % : Calc. 20,52 ; tr. 20,40.

Dosage de la fonction acétylénique vraie :

Les acétyléniques vrais réagissent avec une solution de nitrate d'argent pour donner les acétylures d'argent et de l'acide nitrique. L'acide nitrique libéré est dosé par une solution de soude titrée ; la teinte du virage de l'indicateur étant difficile à saisir, le dosage est suivi par pH métrie.

Un échantillon de 0,4128 g de sulfure légèrement jaune est dissous dans 5 cc d'alcool éthylique ; on ajoute 30 cc d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 5 %. L'acide nitrique est neutralisé par 5,55 cc de soude 0,468 N. La pureté en fonction acétylénique vraie est de 98,5 %.

Indice d'hydrogène : Calc. 286,8 ; tr. 283,6.

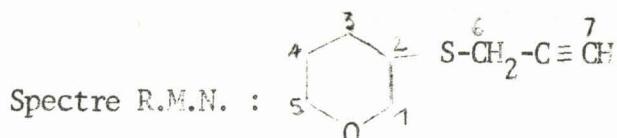
0,64117 g de produit, dans 10 cc d'alcool absolu et en présence de 1 g de charbon palladié à 10 %, fixe 181,90 cc d'hydrogène (volume ramené aux conditions normales) pour 183,68 cc théoriques.

Spectre infrarouge :

Vibration de valence : $\equiv C-H$: 3250 cm^{-1} (f).

Vibration de valence : $-C\equiv C-$: 2110 cm^{-1} (tf).

Vibration de la fonction étheroxyde : 1085 cm^{-1} (TF).



- δ_1, δ_5 = massifs à 3,38 et 3,85 ppm
 δ_2 = massif entre 2,75 et 3,18 ppm
 δ_3, δ_4 = massif à 1,65 ppm
 δ_6 = doublet à 3,25 ppm ($J_{6-7} = 2,5$ Hz)
 δ_7 = triplet à 2,32 ppm.

Préparation du sulfure de phényle et de α -tétrahydropyrannyle :

Le tétrahydropyrannethiolate -3 de sodium est obtenu à partir du tétrahydropyrannethiol -3. Après avoir chassé l'alcool, on ajoute 10,2 g (0,05 mole) d'iodobenzène et 0,6 g de poudre de cuivre ; on porte à reflux, vers 200°, pendant deux heures. A la distillation on récupère 2,52 g d'iodobenzène. Le sulfure redistillé est isolé avec un rendement de 69 % par rapport au transformé.

L'influence favorable du cuivre dans la condensation de thiolates et d'iodobenzène a déjà été signalée (19).

Sulfure de phényle et de β -tétrahydropyrannyle : $C_{11}H_{14}OS$

$$Eb_{0,4} = 97 ; n_D^{20} = 1,5679 ; d_4^{20} = 1,111.$$

R.M. : Calc. 57,24 ; tr. 57,20

S % : Calc. 16,50 ; tr. 16,39.

Spectre infrarouge :

Vibrations de la fonction aromatique :

3030 cm^{-1} (δ) ; 1940 cm^{-1} (δ) ; 1860 cm^{-1} (δ) ; 1780 cm^{-1} (TF) ;

1578 cm^{-1} (TF) ; 1472 cm^{-1} (TF) ; 737 cm^{-1} (TF) ; 690 cm^{-1} (TF).

Vibration de la fonction étheroxyde : 1080 cm^{-1} (TF).

Préparation du sulfure de benzyle et de β -tétrahydropyrannyle :

Nous utilisons le S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle et le

bromure de benzyle. Le sulfure de benzyle et de β -tétrahydropyrannyle est préparé avec un rendement de 93 %.

Sulfure de benzyle et de β -tétrahydropyrannyle : $C_{12}H_{16}OS$

$E_{b,1} = 98^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,5618$; $d_4^{20} = 1,092$

R.M. : Calc. 61,89 ; tr. 61,84.

S % : Calc. 15,39 ; tr. 15,34.

Spectre infrarouge :

Vibrations de la fonction aromatique :

3020 cm^{-1} (δ) ; 1945 cm^{-1} (TF) ; 1875 cm^{-1} (δ) ; 1801 cm^{-1} (δ) ; 1600 cm^{-1} (F) ;
 1583 cm^{-1} (δ) ; 1493 cm^{-1} (TF) ; 760 cm^{-1} (TF) $690-710\text{ cm}^{-1}$ (TF).

Vibration de la fonction étheroxyde : 1080 cm^{-1} (TF).

Préparation des ω -di(β -tétrahydropyranylthio) alcanes :



A 16 g (0,1 mole) de S-thioacétate de β -tétrahydropyrannyle dissous dans 100 cc de potasse aqueuse à 20 % et 50 cc d'alcool à reflux, on ajoute 0,05 mole de dérivé dibromé ; le reflux est maintenu pendant deux heures.

Les deux premiers termes ($n = 1$ et $n = 2$) sont des dérivés cristallisés blancs ; ils sont recristallisés d'un mélange méthanol-éthanol (50/50).

Les points d'ébullition élevés de ces produits ne nous permettent pas d'aller au delà de $n = 4$.

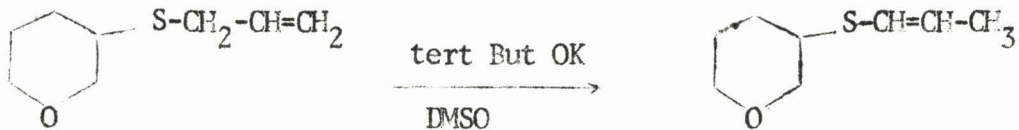
$\text{Br}-(\text{CH}_2)_n-\text{Br}$	Rdt %	$\text{Eb}_{\text{mm Hg}}^\circ$	$n_D^{\theta^\circ}$	$d_4^{\theta^\circ}$	RM calc.	tr.	S % calc.	tr.
$\text{Br}-(\text{CH}_2)-\text{Br}$	62	$143_{0,5}$ F = 58,4	-	-	-	-	25,80	25,63
$\text{Br}-(\text{CH}_2)_2-\text{Br}$	73	$155_{0,4}$ F = 66,5	-	-	-	-	24,43	24,42
$\text{Br}-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$	81	$165_{0,4}$	$1,5348^{22}$	$1,112^{22}$	77,61	77,38	23,02	22,75
$\text{Br}-(\text{CH}_2)_4-\text{Br}$	74	$171_{0,3}$	$1,5311^{22}$	$1,097^{22}$	82,25	81,94	22,06	21,84

Il est à remarquer que le di(*β*-tétrahydropyranyllthio) méthane est obtenu avec un rendement de 86 % en employant la méthode à partir du tétrahydropyrannethiol -3. L'indice de réfraction, pris sur le produit surfondu, est de 1,5397 à 23°.

IVème PARTIE.

PREPARATION DES SULFURES DE PROPENE-1 YLE ET DE β -TETRAHYDROPYRANNYLE,
DE PROPYNE-1 YLE ET DE β -TETRAHYDROPYRANNYLE .

I - PREPARATION DU SULFURE DE PROPENE-1 YLE ET DE β -TETRAHYDROPYRANNYLE :



Dans 15 g de DMSO contenant 7,9 g (0,05 mole) de sulfure d'allyle et de β -tétrahydropyrannyle, on ajoute lentement 1,2 g de tertiobutylate de potassium dans 5 g de DMSO. La température s'élève à 28°. Quand l'addition est terminée, le milieu est agité pendant deux heures. Après hydrolyse, extraction à l'éther, les phases étherées sont lavées à l'eau puis séchées sur carbonate de potassium. Le solvant est chassé sous vide et le produit distillé sous azote. Le rendement est de 89 %.

Le tertiobutylate de potassium est préparé par addition de potassium dans l'alcool tertiobutylique bouillant. L'excès d'alcool tertiobutylique est éliminé sous vide : on obtient alors le complexe tertiobutylate de potassium-alcool tertiobutylique et non l'alcoolate pur.

Sulfure de propène-1 yle et de β -tétrahydropyrannyle : $C_8H_{14}OS$

$Eb_{0,6} = 56^\circ$; $n_D^{23} = 1,5120$; $d_4^{23} = 1,016$.

R.M. : Calc. 46,35 ; tr. 46,72.

S % : Calc. 20,26 ; tr. 20,30.

Chromatographie en phase vapeur :

Les différentes fractions de distillation sont chromatographiées sur colonne APIEZON J de deux mètres avec : température colonne = 140° et température injecteur = 190°. Le pic correspondant au sulfure d'allyle et de β -tétrahydropyrannyle est inexistant dans chaque fraction.

Les spectres infrarouge et R.M.N. présentant les fréquences et déplacements caractéristiques des doubles liaisons cis et trans, les proportions de ces isomères sont déterminées par chromatographie en phase vapeur sur colonne capillaire SQUALANE de 100 mètres avec : température colonne = 150° et température injecteur 270°. Les isomères cis et trans sont repérés par comparaison avec le produit résultant de la semi-hydrogénation catalytique du sulfure de propyne-1 yle et de β -tétrahydropyrannyle. On trouve : cis = 50 %, trans = 50 %.

Spectre infrarouge :

Vibrations de la fonction éthylénique :

-CH = CH- trans : 1287 cm^{-1} (F) ; 955 cm^{-1} (TF).

-CH=CH- cis : 660-670 cm^{-1} (TF).

La vibration de valence $\text{C} = \text{C}$ est abaissée à 1615 cm^{-1} (F) ce qui indique bien que le soufre et la liaison éthylénique sont conjugués.

Vibration de la fonction étheroxyde : 1080 cm^{-1} (TF).



δ_1, δ_2 = massif entre 5,34 et 6,10 ppm

-CH=CH- cis : $\delta_3 = 1,65$ ppm ($J_{3-1} = 1,5$ Hz, $J_{3-2} = 6,5$ Hz)

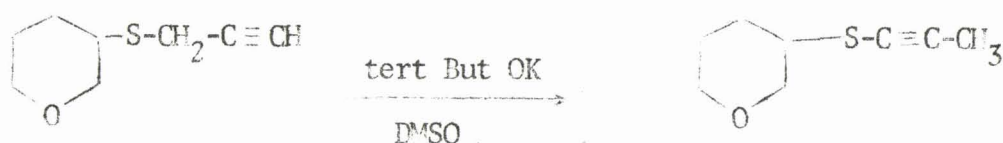
-CH=CH- trans : $\delta_3 = 1,72$ ppm ($J_{3-1} + J_{3-2} = 5,5$ Hz).

Hydrogénation catalytique :

L'hydrogénation du sulfure de propène-1 yle et de β -tétrahydropyrannyle sur charbon palladié à 10 % est très lente : après douze heures de contact, une prise chromatographiée révèle une transformation de 25 % environ.

Il semble donc possible d'arrêter au stade éthylénique lors de l'hydrogénation catalytique du sulfure de propyne-1 yle et de β -tétrahydropyrannyle.

II - PREPARATION DU SULFURE DE PROPYNE-1 YLE ET DE β -TETRAHYDROPYRANNYLE :



Dans 15 g de DMSO contenant 7,8 g (0,05 mole) de sulfure de propargyle et de β -tétrahydropyrannyle, on ajoute goutte à goutte un mélange de 1 g de tertibutylate de potassium dans 20g de DMSO. La température s'élève de 21 à 31° ; le milieu agité pendant deux heures, devient rouge brunâtre. On hydrolyse et extrait à l'éther ; les phases étherées sont d'abord lavées avec 10 cc d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 10 % pour éliminer les traces de sulfure propargylique résiduel, puis plusieurs fois à l'eau . Après séchage sur carbonate de potassium, évaporation du solvant, le sulfure est distillé sous azote avec un rendement de 81 %.

Sulfure de propyne-1 yle et de β -tétrahydropyrannyle : $C_8H_{12}OS$

$E_{b_{0,3}} = 60^\circ$; $n_D^{21} = 1,5258$; $d_4^{21} = 1,064$.

R.M. : Calc. 45,05 ; tr. 45,06.

S % : Calc. 20,52 ; tr. 20,46.

Une chromatographie en phase vapeur (colonne APIE70N J ; température colonne = 140° et température injecteur = 190°) révèle la disparition complète du sulfure propargylique.

Spectre infrarouge :

Vibration de valence de la fonction acétylénique disubstituée : 2190 cm^{-1} (TF)

Vibration de la fonction étheroxide : 1084 cm^{-1} (TF).

Spectre R.M.N. :

\int_{CH_3} = singulet à 1,94 ppm.

Sous très grosse épaisseur de produit, le spectre infrarouge du sulfure de propyne-1 yle et de β -tétrahydropyrannyle présente trois petites raies dans la région $1900-2000\text{cm}^{-1}$; par contre dans le spectre R.M.N. aucun déplacement ne correspond au sulfure d'allényle et de β -tétrahydropyrannyle.

Remarque :

L'isomérisation du sulfure de propargyle et de β -tétrahydropyrannyle, par la potasse aqueuse à 10 % dans le méthanol, donne un mélange contenant 43 % de sulfure allénique et 57 % de sulfure acétylénique disubstitué (les proportions sont déterminées par R.M.N.)

En infrarouge nous observons :

La vibration de valence $-\text{C}\equiv\text{C}-$ à 2195cm^{-1} (tf) et la vibration de valence $>\text{C}=\text{C}<$ à 1930cm^{-1} (F).

En R.M.N. nous enregistrons les déplacements suivants :

\int_{CH_3} = singulet à 1,94 ppm

\int_{CH_2} = doublet à 4,94 ppm ($J = 6,5\text{ Hz}$) et $\int_{\text{CH}=\text{C}}$ = triplet à 5,68 ppm.

Semi-hydrogénation catalytique :

2 g environ de produit sont hydrogénés dans 15 cc d'une solution alcoolique de soude (N/20), contenant 0,6 g de charbon palladié à 10 %. Les manipulations étant peu reproductibles, l'hydrogénation est suivie par volumétrie et chromatographie. Le sulfure de propène-1 yle et de β -tétrahydropyrannyle contient cependant une trace de sulfure de propyle et de β -tétrahydropyrannyle.

Proportions cis/trans : 71 % de cis, 29 % de trans

$Eb_{1,5} = 67-68^\circ$; $n_D^{23} = 1,5120$.

B I B L I O G R A P H I E.

- (1) F. Kipnis et J. Ormfelt,
J. Amer. chem. Soc., 1951, 73, 822.
- (2) W.E. Parham et M. Delaitch,
J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4962.
- (3) E.L. Eliel, B.E. Nowak et R.A. Daignault,
J. **Org.** chem. 1965, 2448.
- (4) J.I. Curneen,
J. chem. Soc., 1947, 134.
- (5) F.G. Bordwell et W.A. Hewett,
J. Amer. chem. Soc., 1957, 79, 3493.
- (6) R. Brown, W.E. Jones et A.R. Pinder,
J. chem. Soc., 1951, 3, 2123.
- (7) S.O. Jones et E.E. Reid,
J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 2452.
- (8) M.S. Kharash, A.T. Read et F.R. Mayo,
Chem. and Ind., 1938, 16, 752.
- (9) D.S. Tarbel et W.E. Lovett,
J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2259.
- (10) C.C. Price et W.N. Snyder,
J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 1773.
- (11) T.J. Prosser,
J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 1701.
- (12) P. Caubere et M.F. Hochu,
Bull. Soc. chim., 1968, p. 459.
- (13) M. Rivière et A. Lattes,
Bull. Soc. chim., 1968, p. 4430.
- (14) H. Normant et T. Cuvigny,
Bull. Soc. chim., 1965, p. 1884.

(15) R. Mantione,

Bull. Soc. chim., 1969, 12, 4514.

(16) H. Normant et R. Mantione,

C.R. Acad. Sci., 1964, 259, 1347.

(17) C. Bamford , B. Capon et W. G. Overend,

J. chem. Soc., 1962, p. 5138.

(18) G.E. Lienhard et W.P. Jencks,

J. amer. chem. Soc., 1966, sept, 88 : 17.

(19) Brit. 839420, Chem. Abstr., 1960, 54, 24549 (g).

