SUR L'OXYDATION SELECTIVE DE BIS(ALKYLTHIO)-METHYLENE-3 CAMPHRE

A. M. LAMAZOUERE et J. SOTIROPOULOS*
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Université Paul Sabatier 118 Route de Narbonne,
31062 Toulouse Cedex, France

(Received in France 20 January 1983)

Résumé—L'oxydation des bis(alkylthio)-methylène-3 camphre conduit, suivant le réactif utilisé, eau oxygénée ou periodate, à des époxy-disulfones ou à des sulfoxydes, respectivement. Dans ce dernier cas il y a formation de diastéréoisomères dus à l'énantiomérie de l'atome de soufre que l'on observe en résonance magnétique du proton et de ¹³C. En outre, l'encombrement existant dans ces produits permet d'envisager l'existence de conformations préférentielles qui se manifestent dans ces spectres.

Abstract—When bis(alkylthio)-methylene-3 camphor is oxidized by hydrogen peroxide or potassium periodate, epoxy-disulfones or vinylsulfoxides are obtained respectively. In the case of sulfoxides, NMR spectra reveal not only diastereoisomers due to S inversion but also conformers due to restricted rotation.

Lors de l'étude des spectres d'absorption infrarouge et des spectres électroniques de dérivés de dimercaptométhylène-3 camphre (1), un fort déplacement facilement au bout de 2 à 4 h, par chauffage modéré, cinq atomes d'oxygène (voir analyses centésimales) et conduisent à des époxydes-disulfones.

bathochrome des bandes d'absorption dues aux transitions $V \leftarrow N \ (\pi \rightarrow \pi^*)$ (TE) avait été observé, preuve d'une forte délocalisation existant dans ce système. Nous avions attribué ce phénomène à la participation des paires libres des atomes de soufre sans pouvoir toutefois en évaluer l'importance.

Une question restait posée: ces sulfures pouvaientils réagir par l'intermédiaire des doublets ou ces doublets étaient-ils vraiment indisponibles?

C'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude de l'oxydation de ces dérivés, successivement par deux agents, l'eau oxygénée en milieu acétique, et le périodate de potassium en milieu hydrométhanolique.

Oxydation par l'eau oxygénée

Les essais ont montré que le produit d'oxydation dépend essentiellement de la structure du dérivé mis en œuvre et parfois du temps de réaction:

Les composés où R est aliphatique (1-4) fixent très

$$\mathbf{R} \begin{cases} 10 & -CH_3 & 13 & -C_4H_9 \\ 11 & -C_2H_5 & 16 & -(CH_2)_2 & 17 & -CH_2 \\ 12 & -C_3H_7 & 18 & -(CH_2)_4 & -CH_2 \end{cases}$$

Les composés cycliques 7–9 dans les mêmes conditions, donnent toujours le mélange disulfones et époxydes-disulfones qu'il n'a pas été possible de séparer, même par chromatographie sur colonne. Par contre, en prolongeant la réaction, on arrive à des époxydes-disulfones pures. Cette légère difficulté à atteindre les époxydes peut être imputée à la plus forte conjugaison observée dans les produits 7–9 (Tableau 1).

Enfin, avec les composés 5 et 6 l'époxydation n'a pas lieu; seules sont obtenues les disulfones. On peut attribuer ce comportement à des empèchements stériques dues aux noyaux aromatiques encombrants.

Tableau 1. Spectres d'absorption dans l'ultra-violet

	*max	max		max	'max
1	323	12875	7	32:	19650
2	32'.	! 2000	8	322	18500
3	325	11500	7	32 ż	21000

$$R' \begin{cases} 14 & -CH_2 - C_6H_5 \\ 15 & -CH_2 - C_6H_4 - C\ell \end{cases}$$

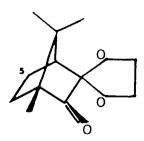
Analyse structurale

Structure des époxydes-disulfones. La structure des époxydes-disulfones (composés 10 à 17) a été établie par analyse des spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire du ¹³C. On remarque la disparition en IR de la bande due à la double liaison C=C entre 1535-1560 cm⁻¹ et en RMN du ¹³C, la présence de deux signaux des atomes de carbone liés à l'oxygène vers - 77 et - 89 ppm respectivement.

D'autre part, cette disparition de la double liaison provoque le déplacement vers les champs faibles du signal des trois protons fixés sur le C_8 situés avant l'époxydation dans le champ de blindage de cette liaison éthylénique.

Signalons aussi que les deux groupements sulfones présentent en IR deux bandes intenses vers 1130 et 1315 cm⁻¹.

L'époxydation semble conduire à un seul produit puisque les spectres de RMN du ¹³C montrent des signaux uniques pour tous les atomes de carbone. Il est en effet permis de penser que l'attaque de la double liaison par l'agent d'époxydation se fait de façon asymétrique c'est à dire du côté endo de la molécule à cause de la présence du pont isopropylidénique. On obtient ainsi un produit dans lequel la proximité de l'oxygène et du C₅ justifie pleinement la perturbation observée, en RMN du ¹³C, du signal de cet atome (composé 16: signal à –21.38 ppm; camphre: signal à –27.40 ppm); cette perturbation est comparable à celle apparaissant dans le spectre du 19 où le signal du C₅ est aussi à –21.42 ppm.²



En RMN du proton, les groupes sulfones provoquent un déblindage: (a) des protons des groupements $-CH_3$ ou $-CH_2$ - fixés sur l'atome de soufre; (b) des protons fixés sur le C_8 ; et (c) du proton

fixé sur le C₄ (Tableau 2). En effect, ce dernier proton situé, dans le cas du camphre, dans le massif des protons C₅, C₆ (vers 2 ppm) est déblindé entre 2.5-3 ppm lorsqu'on introduit une double liason au niveau du C₃ (composés 21 (Réf. 3), composés 7, 22, 1 (Réf. 4). Les groupements sulfones accentuent ce déblindage vers 3.5 ppm (composé 23). L'époxydation faisant disparaître la double liaison, ramène le signal de ce proton entre 2.5 et 3.3 ppm; dans cette position, ce proton est encore déblindé par rapport à sa situation dans le cas du camphre.

Dans quelle mesure, l'oxygène de l'époxyde contribue-t-il à ce déblindage?

Les spectres des composés tels que le composé 19 ne font pas apparaître ce proton C₄-H qui reste noyé dans un massif au dessous de 2 ppm comme dans le cas du camphre. Nous pensons donc que seuls les groupements sulfones sont responsables de ce phénomène soit par l'influence électrostatique à distance de l'ensemble du groupement SO₂ ou des doublets libres des atomes d'oxygène, soit par leur anisotropie diamagnétique (soit par les deux); une interprétation analogue avait été proposée par Martin et al.⁵ pour expliquer des déplacements chimiques dans des sulfones cycliques.

Enfin le dichroîsme circulaire de la bande $n \rightarrow \pi^*$ du C=O de ces époxydes-disulfones est négatif ce qui confirmerait la configuration proposée où les groupements sulfones sont situés dans un octant supérieur arrière droit à contribution négative. Le $\Delta\epsilon$ du camphre (+ 1.68) se trouve ainsi largement compensé, si l'on admet conjointement que l'effet produit par les groupements sulfones est supérieur à celui de l'oxygène de l'époxyde (Fig. 1).

Dans le cas particulier des composés cycliques 16 et 18 où il a été possible d'obtenir le mélange disulfone et époxyde-sulfone, les spectres RMN permettent une évaluation de la proportion des composés dans le mélange. A partir de ce résultat, nous avons tenté d'interpréter les spectres d'absorption ultraviolette d'un mélange contenant 50% de disulfone et 50% d'époxyde-disulfone.

En uv, on observe trois bandes nettes situées respectivement à 390 nm (ϵ 15.5; corrigé 31), à 310 nm (ϵ 65; corrigé 130) et à 250 nm (ϵ 3200; corrigé 6200). La bande à 310 nm est attribuée au carbonyle de l'époxyde-disulfone et les deux autres bandes à la disulfone. La bande $n \rightarrow \pi^*$ de la disulfone (390 nm) et la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ (250 nm) ont des ϵ considérablement abaissés par rapport à celui du dithioéther (Tableau 3), ce qui montre de façon évidente que la conjugaison se limite maintenant au système -C=C-C=O, toute participation des doublets du soufre étant éliminée.

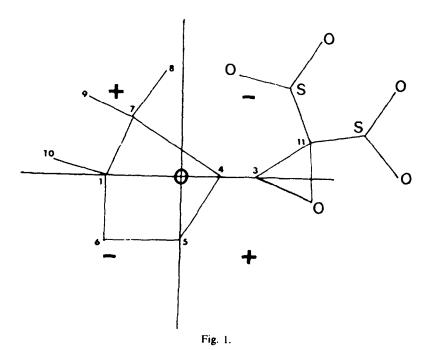
D'autre part, la faible intensité de la transition $n \to \pi^*$ dans le cas de ces époxyde-disulfones confirme l'hypothèse que nous avions émise⁴ sur le transfert électronique possible du soufre vers le carbonyle proche, pour expliquer dans le cas des dithioéthers la forte intensité de la bande $n \to \pi^*$.

Remarquons enfin le déplacement bathochrome surprenant de la bande $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle lorsqu'on passe du dithioéther à la disulfone.

En ce qui concerne les disulfones obtenues à partir des composés 5 et 6, on a pu observer un remarquable déplacement vers les champs forts (de 0.60 à 0.37 ppm) du signal des protons fixés sur le C₈

Tableau 2. Spectres de résonance magnétique nucleaire 'H: δ (ppm)

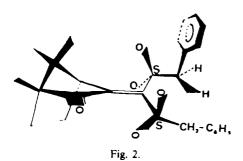
		(CH ₃) 8	H ₄
20	C & H 14 C . O	U,82	2
21	C + CH ₂ C + CH ₂ C + CH ₂	0,80	2,53
1	$C_{8} H_{14} = C = C S - CH_{3}$ $S - CH_{3}$ $S - CH_{3}$	0,78	3
22	C + C S S	0,75	2,8
7	$c_{s} = \frac{c}{c_{s}} = \frac{c}{c_{s}} = \frac{c}{c_{s}}$	0,80	?,6
23	$\begin{bmatrix} c_{\delta} & h_{13} & c_{\delta} & c_{\delta} \\ c_{\delta} & c_{\delta} & c_{\delta} \end{bmatrix}$	0,91	3,5
16	C ₈ H ₁₄ C _C C _O C _{SO₂} S _{O₂} S _{O₂} C _{SO₂} C _{SO₂ C_{SO₂} C_{SO₂ C_{SO₂} C_{SO₂ C_{SO₂} C_{SO₂} C_{SO₂} C_{SO}}}}	1,06	2,5
10	C8 H1 4 C O C SO2- CH3	1,03	3,27



	л — п "		Π π	
cumpusés	h max	€ max	h _{max}	E max
,	350	750	322	19650
9	370	700	328	21000
16	390	31	250	6200
18	39()	63	250	520C

Tableau 3. spectres d'absorption dans l'ultraviolet

lorsqu'on passe du composé 5 au composé 14, ce qui permet d'envisager une conformation dans laquelle l'un au moins des groupements phényles se trouverait proche du pont isopropylidénique (voir Fig. 2).



Oxydation par le periodate de potassium

L'oxydation est réalisée, aux environs de 50°, en solution hydromethanolique de périodate de potassium. On obtient, dans tous les cas, quantitativement des disulfoxydes (en IR, bande large entre 1000-1050 cm⁻¹). La chromatographie sur colonne courte (15 cm) d'alumine neutre permet d'avoir l'échantillon analytique.

Malgré la concordance des analyses avec la structure envisagée, même les produits bien cristallisés présentent en RMN des spectres complexes.

Ainsi, le spectre RMN du composé 30 indique la présence de deux signaux à 3.33 et 3.40 ppm, dûs au proton H₄ du noyau du camphre, très déblindés par rapport au produit de départ; signalons que les pics des trois groupements méthyles du camphre sont uniques. Le cycle du dithiolanne n'ayant pratiquement aucune mobilité conformationnelle, le dédoublement observé est dû sans aucun doute à la chiralité du soufre. D'autre part, ces deux signaux étant très proches, on peut conclure que le proton H₄ se trouverait à peu de choses près sur la bissectrice de l'angle O-S: étant donné que la position respective de l'oxygène et du doublet par rapport au proton H₄ ne modifie que très faiblement le déplacement chimique de ce dernier. L'existence de deux diastéréoisomères est confirmée par le dédoublement de presque tous les signaux des atomes de carbone en RMN du ¹³C.

Le spectre RMN 'H du composé 28 indique de même qu'on affaire à deux diastéréoisomères puisque les signaux du proton H₄ sont dédoublés (3.22 et 2.84 ppm), toutefois plus nettement que dans le cas précédent, car dans ce produit le proton H₄ n'étant plus sur la bissectrice de l'angle O-S: (le cycle du dithiolanne n'existant plus), l'inversion du soufre amène à proximité de ce proton soit l'oxygène, soit le doublet libre du soufre, l'oxygène déblindant plus que le doublet (composé 14: H₄ à 3.05 ppm). En outre, on observe deux signaux par groupement méthyle du

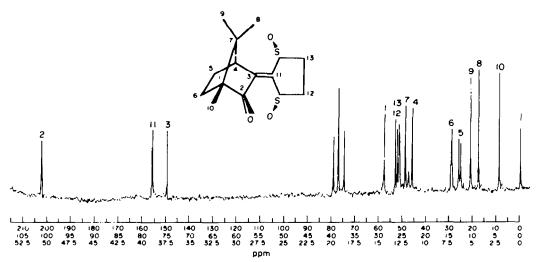


Fig. 3. Spectre RMN ¹³C.

noyau du camphre avec blindage intense du (CH₃)₈ dû à la proximité du noyau aromatique (comme dans la disulfone correspondante 14, Fig. 2). Ce dédoublement pourrait indiquer que l'inversion de l'atome de soufre est accompagné ici d'une légère modification de conformation (peut être du noyau aromatique) et par conséquent d'une modification plus nette de l'environnement du groupement méthyle dans les deux invertomères.

Enfin, le spectre du disulfoxyde 24 montre la présence de 16 signaux pour les deux groupements méthyles fixés sur les atomes de soufre répartis en deux groupes distincts de huit signaux chacun centrés à 2.65 et à 3.12 ppm ainsi que six signaux pour les trois groupements méthyles du noyau du camphre (1 et 0.98 ppm pour (CH₃)₉ et (CH₃)₁₀, 0.91, 0.85, 0.81 et 0.75 ppm pour (CH₃)₈).

Les chromatographies (sur colonne) répétées per-

mettent d'isoler un produit cristallisé présentant seulement le massif de huit signaux centré à 3.12 ppm et trois signaux pour les groupements méthyles du camphre (1 ppm pour (CH₃)₆, et (CH₃)₁₀, 0.9 et 0.81 pour (CH₃)₆). Dans ce même spectre, deux signaux sont attribuables au proton H₄, apparaissant chacun comme à l'accoutumée sous forme de doublets.

L'ensemble de ces observations indique la présence dans ce produit cristallisé, issu du sulfoxyde 24, de deux entités bien distinctes.

D'autre part, et compte tenu du fait que la molécule est chirale et que chaque atome de soufre peut s'inverser, quatre diastéréoisomères peuvent exister (Fig. 5). Avec huit signaux probables pour les deux groupements méthyles fixés sur les atomes de soufre, chacun de ces grougements se trouvant dans des environnements différents.

Or, nous observons seize signaux (c'est à dire huit

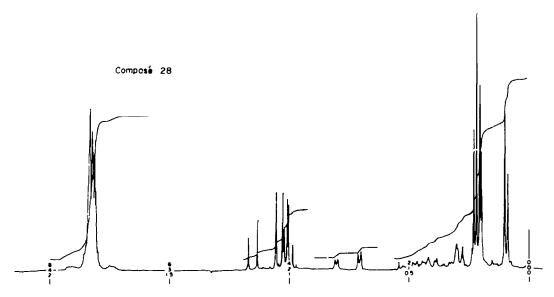


Fig. 4. Spectre RMN¹H composé 28.

signaux nettement dédoublés) qui indiquent sans doute la présence de huit isomères. Un choix parmi l'infinité de solutions possibles est exclu mais il nous parait possible de privilégier les conformations dans lesquelles le doublet de l'atome de soufre se placerait à proximité du carbonyle du noyau du camphre en raison du moindre encombrement qu'il présente par rapport à celui du groupement methyle ou de l'atome d'oxygène.

L'encombrement particulièrement important au sein de ces molécules nous autorise par conséquent à imaginer l'existence, pour ces diastéréoisomères, de conformations bloquées, énergétiquement équivalentes.

En conclusion, les doublets libres des atomes de soufre dans des dithioéthers α , β éthyléniques sont assez disponibles pour fixer un ou deux atomes d'oxygène. Ces essais ont permis, en outre, de mettre en évidence la sélectivité parfaite des deux agents d'oxydation utilisés mais signalons aussi que, dernièrement, Potts et al.⁶ ont montré qu'il était possible de fixer progressivement un, deux, quatre ou cinq atomes d'oxygène sur des produits à structure analogue, au moyen de l'acide méta-chloro perbenzoïque.

Dans le cas de la fixation d'un atome d'oxygène par atome de soufre, l'énantiomérie due à l'atome de soufre dans le disulfoxyde obtenu devient détectable en RMN à cause de l'environnement asymétrique créé par le (+)-1R.4R camphre.

D'autre part la formation de disulfones n'est rendu possible que dans le cas de dithioéthers encombrés où l'approche de la double liaison semble plus difficile. Dans tous les autres cas, on obtient par oxydation totale l'époxyde-disulfone.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés sur platine chauffante sous microscope Leitz. Le service de Micronalyse du CNRS a effectué les analyses centésimales des produits. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman Acculab 1 en solution dans le chloroforme et les spectres du proton ¹H sur appareil Bruker WH90 avec le TMS comme référence interne. Les déplacements indiqués sont exprimés en ppm. Les spectres RMN du ¹C ont été enregistrés sur appareil Bruker WP 60, les spectres UV sur spectrophotomètre Unicam SP 800 et les spectres dichroïsme circulaire sur Dichrographe Roussel-Jouan.

Preparation des époxydes-disulfones ou des disulfones

5 mmoles de dithioéther sont dissoutes dans le mélange: acide acétique (20 ml) + acétate de sodium (2 g). On ajoute, dans un ballon de 100 ml et sous agitation, 30 ml d'eau oxygénée et l'on chauffe au bain-marie. Seul le temps de chauffage varie avec le dithioéther à oxyder.

Les composés 10-15 et 17 ont été obtenus après deux heures de chauffage, temps au bout duquel le mélange s'est nettement éclairei. Quatre heures pour le composé 13 et trente six heures pour les composés 16 et 18 ont été nécessaires pour obtenir des rendements quantitatifs.

La solution est ensuite neutralisée par du carbonate de sodium. La solution éthérée extraite de cette solution est séchée puis évaporée, laissant selon les cas des produits liquides ou cristallisés.

Composé 10. Cristaux blanes purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine neutre avec élution à l'éther, fondant à 169° . Calc pour $C_{13}H_{20}O_{6}S_{2}$: C, 46.43; H, 5.95; S, 19.05. Tr C, 46.30; H, 6.13; S, 18.77° , IR (CHCl₃): $\nu_{C=O}$ 1715 cm⁻¹, $\nu_{SO_{7}}$ 1325 et 1140 cm⁻¹. RMN'H (CDCl₃): δ 3.43 et 3.36 (SCH₃); 3.27 (H₄); 1.18 (CH₃)₁₀; 1.04 (CH₃)₈; 1.03 (CH₃)₈ UV (éthanol) λ_{max} 312 nm (ε 45), DC (éthanol) λ_{max} 305 nm ($\Delta\epsilon$ – 0.37).

Composé 11. Cristaux blancs fondant à 175°, purifiés par chromatographie avec élution à l'éther. Calc pour $C_{15}H_{24}O_6S_7$: C, 49.45; H. 6.59; S, 17.58. Tr C, 49.12; H, 6.77; S, 16.54%. IR (CHCl₃) $\nu_{C=0}$ 1757 cm⁻¹, ν_{SO_2} 1315 et 1130 cm⁻¹. RMN¹H (CDCl₃): δ 3.27 (H₄) 1.19 (CH₃)₁₀; 1.04 (CH₃)₉: 1.02 (CH₃)₈ UV (éthanol) λ_{max} 312 nm (ϵ 47.5). DC (éthanol): λ_{max} 305 nm ($\Delta\epsilon$ – 0.52).

Composé 12. Cristaux blancs recristallisés dans l'éthanol absolu, fondant à 128°. Calc pour $C_{17}H_{20}O_6S_2$: C, 52.04; H, 7.14; Tr C, 51.89; H, 7.23; S, 15.87%. IR (CHCl₃) $\nu_{C=O}$ 1757 cm⁻¹, ν_{SO_2} 1315 et 1130 cm⁻¹. RMN¹H (CDCl₃): δ 3.27 (H4); 1.13 (CH₃)₁₀; 1.04 (CH₃)₉; 1.02 (CH₃)₁. UV (éthanol) λ_{max} 312 nm (ε 42). DC (éthanol): λ_{max} 308 nm (Δε – 0.49). Composé 13. Liquide épais jaune pâle chromatographie et

Composé 13. Liquide épais jaune pâle chromatographie et élué par un mélange éther de pétrole 90% + éther 10%. Calc pour C₁₀H₃₂O₆S₂: C, 54.28; H, 7.62; S, 15.24. Tr C, 54.78; H, 7.60; S, 15.21%. IR (CHCl₃) $v_{\text{C-O}}$ 1745 et 1762 cm⁻¹; v_{SO} 1320 et 1125 cm⁻¹. RMN¹H (CDCl₃): δ 3.27 (H₄); 1.04 (CH₃)₁₀; 1.02 (CH₃)₉; 0.97 (CH₃)₄.

Composé 14. Cristaux jaunes fondant à 184°, recristallisés dans l'éthanol absolu. Calc pour $C_{23}H_{24}O_3S_2$: C, 63.55; H, 5.93; S, 13.66; Tr C, 63.66; H, 5.97; S, 13.15%. IR (CHCl₃) $\nu_{C.O}$ 1740 cm⁻¹; ν_{SO_2} 1320 et 1300; 1125 et 1100 cm⁻¹. RMN¹H: δ 5.2 à 4.5 (CH₂: benzyl); 3.05 (H₄); 0.98 (CH₃)₁₀. 0.79 (CH₃)₆; 0.37 (CH₃)₈. UV (éthanol): λ_{max} 390 nm (ϵ 100). 240 nm (ϵ 7500). DC (éthanol): λ_{max} 440 nm (δ 6 - 0.15).

Compose 15. Cristaux jaunes fondant à 208° recristallises dans l'éthanol. Calc pour $C_{25}H_{26}O_3S_2Cl_2$: C, 56.45; H, 4.80; S, 11.82; Tr C, 56.32; H, 4.98; S, 11.54%. IR (CHCl₃) ν_{C-O} 1740 cm⁻¹; ν_{C-C} 1570 cm⁻¹; ν_{SO_2} 1330 et 1310 cm⁻¹. RMN¹H

 $(CDCl_3)$ 5.4 à 4.5 $(CH_2: benzyl)$; 3.04 (H_4) ; 1.03 $(CH_3)_{10}$; 0.81 $(CH_3)_{9}$; 0.63 $(CH_3)_{8}$.

Compose 16. Cristaux blancs recristallisés dans l'alcool absolu, F: 192° Calc $C_{13}H_{18}O_6S_2$: C, 46.71; H, 5.39; S, 19.16; Tr C, 46.84; H, 5.61; S, 18.54%, IR (CHCl₃) v_{C-O} 1765 cm⁻¹; v_{SO_7} 1330 et 1120 cm⁻¹. RMN¹H (CDCl₃): 3.8 (CH₂); 2.5 (H₄); 1.09 (CH₃)₁₀ et (CH₃)₂₀; 1.06 (CH₃)₁₁. UV (éthanol): λ_{max} 390 nm (ϵ 15.5) et 250 nm (3100) disulfone. DC éthanol): λ_{max} 395 nm ($\Delta\epsilon$ — 0.15) époxyde; λ_{max} 395 nm ($\Delta\epsilon$ — 0.15) disulfone.

epoxyde; λ_{max} 395 nm ($\Delta\epsilon$ + 0.19) disulfone. Compose 17. Cristaux blancs fondant a 135° Calc pour C₁₉H₂₂O₆S₂: C, 55.61; H, 5.36; S, 15.61. Tr C, 55.07, H, 5.47; S, 14.85%. IR (CHCl₃) ν_{C-O} 1765 cm ⁻¹; ν_{SO_2} 1328-1340 cm ⁻¹ et 1105-1120 cm ⁻¹.

Composé 18. Cristaux blanes fondant à 173° Cale pour $C_{13}H_{22}O_6S_2$: C, 49.72; H, 6.08; S, 17.68. Tr C, 50.97; H, 6.31; S, 17.83%. IR (CHCl₃) $v_{C=0}$ 1768 cm⁻¹; v_{SO_7} 1330 et 1120 cm⁻¹. UV (éthanol): λ_{max} 310.nm (ϵ 250) époxyde-disulfone; λ_{max} 390 nm (ϵ 42) et 250 nm (ϵ 3500) disulfone. DC (éthanol): λ_{max} 315 nm ($\Delta\epsilon$ - 0.41) époxyde-disulfone; λ_{max} 395 nm ($\Delta\epsilon$ + 0.33) disulfone.

Preparation des disulfoxydes

0.01 mole de dithioéther dissoute dans 20 ml de méthanol est mélangée à 2 g de métapériodate de sodium dissous dans 20 ml d'eau. On agite 24 h en maintenant un chauffage très doux. Le résidu brut est filtré sous vide et le méthanol évaporé. Le produit est repris par l'éther, lavé à l'eau et séché sur sulfate de sodium. La solution éthérée est chromatographiée sur colonne d'alumine neutre de 15 cm.

Seuls les composés 28 et 29 ont été simplement recristallisés dans le chloroforme.

Composé 24 Cristaux jaune pâle, fondant à 78°. Calc pour $C_{13}H_{20}O_3S_2$: C, 54.17; H, 6.96; S, 22.22. Tr C, 54.09; H, 7.23; S, 20.76%. IR (CHCl₃) $v_{C=0}$ 1720 cm⁻¹, $v_{C=C}$ 1590 cm⁻¹, v_{SO_2} 1000–1050 cm⁻¹. RMN¹H (CDCl₃): δ 3.91 et 3.76 (H₄); massif de 3.26 à 3 (SCH₃); 1 (CH₃)₁₀ et (CH₃)₂; 0.90 (CH₃)₄.

Composé 25. Cristaux jaunes fondant à 70°. Calc pour $C_{13}H_{24}O_3S_2$: C, 57.69; H, 7.69; S, 20.51. Tr C, 57.29; H, 7.62; S, 20.63%. IR (CHC₁₃) v_{C-O} 1725 cm⁻¹, v_{C-C} 1590 cm⁻¹; v_{SO} 1000-1050 cm⁻¹. RMN¹H (CDC₁₃): δ 4.24 et 3.97 (H₄); 3.79 à 2.89 (S-CH₂-) RMN ¹³C (CDC₁₃): tous les signaux sont dédoubles et en particulier C_2 -207.06 et -206.35; C_{11} - 149.78 (double) et -149.05.

Composé 26. Cristaux jaunes fondant à 65°. Calc pour C₁₇H₂₈O₃S₂: C, 59.30; H, 8.14; S, 10.60; Tr C, 58.91; H, 8.02;

S, 18.73%, 1R (CHCl₃) v_{C-O} 1730 cm⁻¹; v_{C-C} 1600 cm⁻¹; v_{SO_2} 1000–1050 cm⁻¹, RMN'H (CDCl₃): 4.24 et 3.93 (H₄); 1.02 (CH₃)₁₀; 0.99 (CH₃)₉; 0.77 (CH₃)₈.

Composé 27. Liquide jaune chromatographie avec élution à l'éther. Calc pour $C_{19}H_{32}O_3S_2$: C, 61.29; H, 8.60; S, 17.20. Tr C, 61.16; H, 8.65; S, 17.02%. IR (CHCl₃) $v_{C=0}$ 1730 cm⁻¹; $v_{C=0}$ 1595 cm⁻¹; v_{SO_2} 1000–1050 cm⁻¹. RMN¹H: δ 4.24, 3.95 et 3.73 (H₄); 1 (CH₃)₁₀, (CH₃)₉ et (CH₃)₄.

Compose 28. Cristaux jaunes fondant à 126;127°. Calc pour $C_{25}H_{28}O_3S_2$: C, 70.75; H, 6.60; S, 15.09. Tr C, 70.70; H, 6.60; S, 14.86%. IR (CHCl₃) $\nu_{C=0}$ 1720 cm⁻¹; $\nu_{C=0}$ 1585 cm⁻¹; ν_{SO_3} 1000–1050 cm⁻¹. RMN¹H (CDCl₃): δ 3.21 et 2.82 (H₄); 0.93 et 0.88 (CH₃)₁₀; 0.82 et 0.80 (CH₃)₆; 0.41 et 0.35 (CH₃)₈.

Compose 29. Cristaux jaunes fondant à 160°. Calc pour $C_{23}H_{26}$ O₃S₂Cl₃: C, 58.94; H, 5.11; S, 12.57. Tr C, 59.03; H, 5.11; S, 12.23%. IR (CHCl₃) $v_{C=03}$ 1725 cm⁻¹; $v_{C=C}$ 1568 et 1585 cm⁻¹. RMN'H (CDCl₃): 3.08 et 2.93 (H₄); 0.95 et 0.89 (CH₃)₆₂: 0.75 et 0.71 (CH₃)₆₂: 0.62 et 0.58 (CH₃)₆₃.

(CH₃)₁₀; 0.75 et 0.71 (CH₃); 0.62 et 0.58 (CH₃)₈. Composé 30. Cristaux jaunes fondant à 138°. Calc pour C₁₃H₁₈O₃S₂: C, 54.54; H, 6.29; S, 22.38. Tr C, 54.48; H, 6.39; S, 22.41%. IR (CHC₁₃) ν_{CO_3} 1730 cm⁻¹; ν_{C-C} 1612cm⁻¹. RMN¹H (CDC₁₃): δ 3.40 et 3.33 (H₄); 1.04 (CH₃)₁₀ et (CH₃)₁₆ 0.88 (CH₃)₈. RMN¹³C (CDC₁₃): tous les signaux sont dédoubles comme par exemple C₂ = 203.63 et = 203.38; C₁₁ = 157.23 et = 156.84.

Composé 31. Cristaux jaunes fondant à 92°. Calc pour C_{15} H_{22} O_3S_2 : C, 57.32; H, 7.00; S, 20.23. Tr. C, 57.31; H, 7.02; S, 20.30%. IR (CHCl₃) $v_{C=0}$ 1725 cm⁻¹; $v_{C=C}$ 1590 cm⁻¹. RMN¹H (CDCl₃): δ 4.30 et 3.96 (H₄); 1.07 (CH₃)₁₀; 0.91 (CH₃)₉; 0.84 (CH₃)₈.

REFERENCES

- ¹A. M. Lamazouère, J. Sotiropoulos et P. Bédos, C. R. Acad. Sci. Serie C 268, 186 (1969).
- ²C. Cardonna, Thèse de spécialité, Toulouse, No. 1417 (1973).
- ³D. A. Lightner, M. J. Flores, B. Vincent Crist et Jacek K. Gawronski, J. Org. Chem. 45, 3518 (1980).
- ⁴A. M. Lamazouère, Thèse Toulouse No. 500 (1972).
- ⁵H. D. Martin, R. Iden, D. Schentzow et L. M. Jackman, Org. Magn. Reson. 14, 3, 192 (1980).
- ⁶K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli et G. Theodoridis, J. Org. Chem. 47, 3027 (1982).