

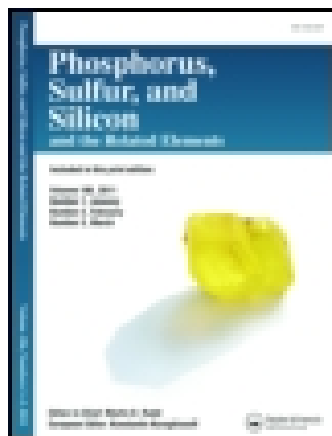
This article was downloaded by: [The Aga Khan University]

On: 08 January 2015, At: 04:42

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gpss20>

Action du Disulfure de Carbone et du Phenylthioisocyanate sur des Derives Naphtopyraniques: Obtention des Naphtopyranopyrimidodithiones et des Naphtopyranopyrimidothiones

Mehdi Messaâd ^a, Fakher Chabchoub ^a, Rached Ennigrou ^b & Mansour Salem ^a

^a Laboratoire de Chimie Appliquée: Hétérocycles, Corps Gras et Polymères, Faculté des Sciences de Sfax, Sfax, Tunisie

^b Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie

Published online: 09 May 2008.

To cite this article: Mehdi Messaâd, Fakher Chabchoub, Rached Ennigrou & Mansour Salem (2008) Action du Disulfure de Carbone et du Phenylthioisocyanate sur des Derives Naphtopyraniques: Obtention des Naphtopyranopyrimidodithiones et des Naphtopyranopyrimidothiones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 183:5, 1145-1151, DOI: [10.1080/10426500701586780](https://doi.org/10.1080/10426500701586780)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500701586780>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform.

However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Action du Disulfure de Carbone et du Phenylthioisocyanate sur des Derives Naphtopyraniques: Obtention des Naphtopyranopyrimidodithiones et des Naphtopyranopyrimidothiones

Mehdi Messaâd,¹ Fakher Chabchoub,¹ Rached Ennigrou,² et Mansour Salem¹

¹Laboratoire de Chimie Appliquée: Hétérocycles, Corps Gras et Polymères. Faculté des Sciences de Sfax Sfax, Tunisie;

²Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie

Naphtopyranes 1 react with carbon disulfide and phenylthioisocyanate to give the naphtopyranopyrimidodithiones 3 and the naphtopyranopyrimido-thiones 4 respectively. The structure of products 3 and 4 is confirmed by IR, NMR, and for some of the compounds by elemental analysis and LC/MS.

Keywords Naphtopyranes; Naphtopyranopyrimidodithiones; Naphtopyranopyrimidothiones

INTRODUCTION

Les dérivés pyraniques comportant un groupement amino et un groupement cyano en position 1,2 peuvent réagir avec des réactifs présentant un centre électrophile et un autre nucléophile en 1,2 ou 1,3 pour former des hétérocycles condensés.^{1–13}

Au cours de cette étude nous avons montré que l'action du disulfure de carbone d'une part et celle du phénylthioisocyanate d'autre part sur les naphtopyranes **1** conduit respectivement aux naphtopyranopyrimidodithiones **3** et aux naphtopyranopyrimidothiones **4**. Ces derniers trouvent leurs applications surtout dans le domaine médical où ils sont utilisés comme des agents anti-inflammatoires et anti-microbiens.^{15–17}

Received 26 May 2007; accepted 20 Jul 2007.

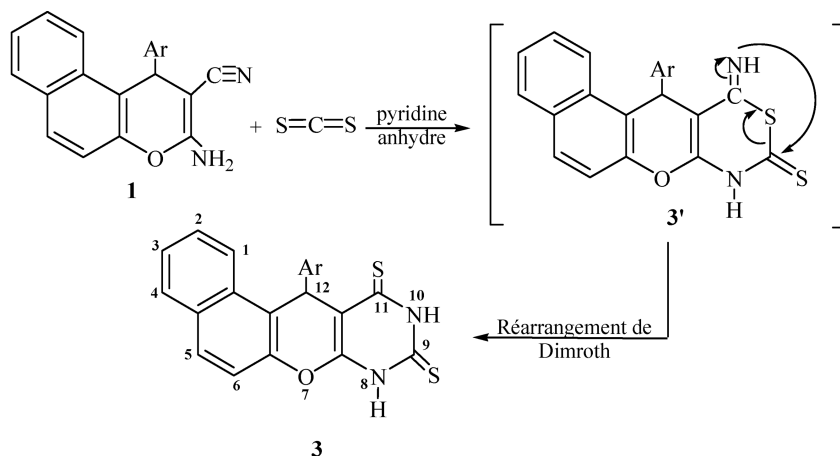
Address correspondence to Mansour Salem, Laboratoire de Chimie Appliquée: Hétérocycles, Corps Gras et Polymères, Faculté des Sciences de Sfax, Route de Soukra, Km 4, 3018 Sfax, Tunisie. E-mail: mansour_salem@yahoo.fr

RESULTATS ET DISCUSSION

Action du Disulfure de Carbone sur les Naphtopyranes 1

L'action des 2-amino-3-cyanonaphto[2,1-*b*]pyranes **1** sur le disulfure de carbone sous reflux de pyridine anhydre conduit aux pyranopyrimidodithiones **3** avec des rendements de l'ordre de 65%.

L'analyse des données bibliographiques et spectrales montre qu'on obtient les pyranopyrimidodithiones **3**. La formation de ces composés **3** est le résultat d'une addition des 2-amino-3-cyanonaphto[2,1-*b*]pyranes **1** sur le disulfure de carbone, suivie d'un réarrangement de Dimroth. Ce type de transposition a été déjà signalé par d'autres auteurs (Scheme 1).¹⁸⁻²¹



1, 3	a	b	c	d	e
Ar					

SCHEME 1

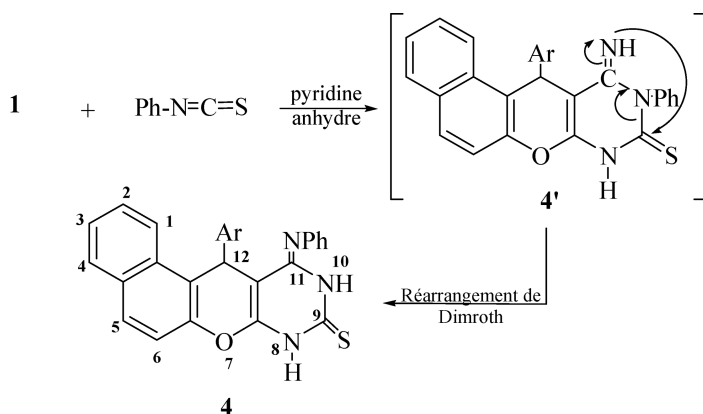
En I.R. on remarque l'apparition de deux bandes vers 1220 et 1430 cm^{-1} relatives aux vibreurs C=S et deux autres vers 3350 et 3430 cm^{-1} attribuables aux vibreurs NH, ainsi que la disparition de la bande vers 2190 cm^{-1} caractéristique du groupement -C≡N.

En R.M.N du proton on retrouve tous les signaux correspondants aux différents protons des composés **3**. Les spectres de RMN du ^{13}C des composés **3** montrent particulièrement la disparition du signal relatif

au carbone du $-C\equiv N$ et l'apparition de deux signaux caractéristiques des deux groupements $C=S$ vers 165 et 180 ppm.

Action du Phénylthioisocyanate sur les Naphtopyranes 1

Le phénylthioisocyanate présente deux centres réactifs, l'un électrophile et l'autre nucléophile en position 1,2. Il réagit avec les naphtopyranes **1** au reflux de pyridine pour conduire à des composés solides (Scheme 2).



1, 4	a	b	c	d	e
Ar					

SCHEME 2

Les spectres I.R. des produits **4** montrent des bandes caractéristiques du motif-N-CS-N- vers 1225 et 1420 cm^{-1} et deux autres bandes vers 3280 et 3430 cm^{-1} relatives aux groupements $-NH$.

Nous avons observé, en accord avec les données de la littérature²²⁻²³ un réarrangement de Dimroth. Cependant, A.M. Elagrody et al.²⁴ en condensant le réactif **1b** avec le phénylthioisocyanate, en milieu neutre, n'ont pas relevé un tel réarrangement. Dans notre cas le chauffage prolongé en milieu basique conduit à des aminonaphthopyranopyrimidothiones **4** plus stables que les iminonaphthopyranopyrimidothiones **4'**.

CONCLUSION

Ce travail présente une contribution intéressante concernant l'action des réactifs biphiles sur les naphtopyranes **1**. En effet, en faisant réagir le disulfure de carbone et le phénylthioisocyanate sur les naphtopyranes **1**, nous avons pu obtenir respectivement (après un réarrangement de Dimroth) les naphtopyranopyrimidodithiones **3** et les naphtopyranopyrimidothiones **4**.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

Les spectres de RMN du ^1H ont été enregistrés en solution dans le DMSO- d_6 sur spectrographe Bruker à 300 MHz. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement à champ faible par rapport au T.M.S comme référence interne pour le ^1H . La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet. Les spectres IR ont été réalisés dans le KBr sur un spectromètre JASCO FT-IR-420 dont la précision est de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil numérique Electrothermal 9100. La pureté des produits est vérifiée par chromatographie sur couche mince de gel de silice 60 F₂₅₄. Le spectre LC/ESI-MS a été réalisé sur un appareil Finnigan TSQ 7000 avec un analyseur triple quadripolaire et une source d'ion API. Les naphtopyranes **1** ont été synthétisés selon un mode opératoire que nous avons décrit antérieurement.²⁵

Action du Disulfure de Carbone sur les Naphtopyranes **1**

Dans un ballon de 50 mL, on ajoute 0.01 mmol de naphtopyrane **1** et 0.01 mmol du disulfure de carbone dans 30 mL de pyridine anhydre. On porte le mélange sous reflux pendant 24 heures, puis on chasse le solvant et on lave plusieurs fois le précipité obtenu avec de l'éther avant de le recristalliser dans le chloroforme.

3a.

Rdt: 67 %; F: 279°C; IR: $\nu_{\text{C}=\text{S}}$: 1217; 1425 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3320–3431 cm^{-1} ; RMN ^1H (DMSO- d_6): 5.93 (s, 1H); 7.05–8.62 (m, 13H); RMN ^{13}C (DMSO- d_6): 34.2 (C-12); 95.7 (C-11a); 117.6 (C-6); 118.9 (C-12a); 123.7 (C-3); 124.8 (C-1); 125.6 (C-2); 126.2 (C-4); 128.1 (C-5); 128.5 (C-4a); 131.8 (C-12b); 126.4; 128.7; 128.8; 129.2; 129.3; 145.3 (C-Ar); 151.1 (C-6a); 155.8 (C-7a); 162.6 (C-11); 180.4 (C-9).

3b.

Rdt: 64 %; F: 267°C (270°C)²³; IR: $\nu_{C=S}$: 1216; 1458 cm⁻¹; ν_{NH} : 3330–3424 cm⁻¹; RMN ¹H (DMSO-d₆): 2.13 (s, 3H); 6.13 (s, 1H); 7.00–8.23 (m, 12H); RMN ¹³C (DMSO-d₆): 21.0 (-CH₃); 33.8 (C-12); 89.5 (C-11a); 118.4 (C-6); 118.6 (C-12a); 123.8 (C-3); 124.4 (C-1); 125.5 (C-2); 125.7 (C-4); 127.7 (C-5); 128.7 (C-4a); 131.4 (C-12b); 118.4; 129.1; 129.2; 129.7; 129.8; 148.0 (C-Ar); 150.1 (C-6a); 156.6 (C-7a); 160.4 (C-11); 179.5 (C-9). Analyse élémentaire: Calculé pour C₂₂H₁₆N₂OS₂: C, 68.01; H, 4.15; N, 7.21 %. Trouvé: C, 67.85; H, 4.10; N, 7.48%.

3c.

Rdt: 71%; F: 315°C; IR: $\nu_{C=S}$: 1212; 1434 cm⁻¹; ν_{NH} : 3315–3427 cm⁻¹; RMN ¹H (DMSO-d₆): 6.04 (s, 1H); 7.11–8.39 (m, 12H); RMN ¹³C (DMSO-d₆): 37.6 (C-12); 104.8 (C-11a); 117.0 (C-6); 118.1 (C-12a); 123.9 (C-3); 125.9 (C-1); 127.0 (C-2); 127.9 (C-4); 129.1 (C-5); 129.3 (C-4a); 135.1 (C-12b); 126.7; 126.9; 129.1; 130.6; 132.9; 139.2 (C-Ar); 152.2 (C-6a); 156.6 (C-7a); 172.0 (C-11); 185.8 (C-9).

3d.

Rdt: 59%; F: 281°C; IR: $\nu_{C=S}$: 1218; 1456 cm⁻¹; ν_{NH} : 3350–3441 cm⁻¹; RMN ¹H (DMSO-d₆): 6.06 (s, 1H); 7.48–8.64 (m, 12H); RMN ¹³C (DMSO-d₆): 34.3 (C-12); 92.7 (C-11a); 117.9 (C-6); 118.3 (C-12a); 124.1 (C-3); 124.5 (C-1); 125.7 (C-2); 126.4 (C-4); 128.1 (C-5); 128.8 (C-4a); 132.6 (C-12b); 123.6; 123.7; 129.3; 129.4; 144.8; 148.2 (C-Ar); 148.3 (C-6a); 157.2 (C-7a); 169.4 (C-11); 182.6 (C-9).

3e.

Rdt: 62%; F: 318°C; IR: $\nu_{C=S}$: 1428; 1231 cm⁻¹; ν_{NH} : 3350–3450 cm⁻¹; RMN ¹H (DMSO-d₆): 3.57 (s, 3H); 3.63 (s, 3H); 5.23 (s, 1H); 6.57–8.58 (m, 11H); RMN ¹³C (DMSO-d₆): 38.1 (C-12); 55.8 (OCH₃); 56.5 (OCH₃); 79.6 (C-11a); 117.2 (C-6); 118.4 (C-12a); 125.2 (C-3); 126.3 (C-1); 127.5 (C-2); 128.1 (C-4); 128.4 (C-5); 129.5 (C-4a); 131.2 (C-12b); 100.7; 105.3; 120.6; 130.7; 161.2; 163.4 (C-Ar); 152.2 (C-6a); 154.2 (C-7a); 162.0 (C-11); 180.1 (C-9).

Action du Phénylthioisocyanate sur les Naphtopyranes 1

Un mélange du phénylthioisocyanate (0.01 mmol), du naphtopyrane 1 (0.01 mmol) et de 30 mL de pyridine anhydre est porté à reflux jusqu'à disparition du phénylthioisocyanate, vérifiée par chromatographie sur couche mince (l'éluant étant le chloroforme). On refroidit le mélange réactionnel. Le filtrat est ensuite concentré sous vide. On ajoute au

résidu obtenu 20 à 30 mL d'éther, le précipité formé est lavé plusieurs fois à l'éther puis recristallisé dans le méthanol.

4a.

Rdt: 54%; F: 313°C; IR: $\nu_{\text{C=S}}$: 1218 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=N}}$: 1643 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3290–3422 cm^{-1} ; RMN ^1H (DMSO- d_6): 5.93 (s, 1H); 7.10–8.23 (m, 18H); RMN ^{13}C (DMSO- d_6): 35.6 (C-12); 96.8 (C-11a); 117.7 (C-6); 119.1 (C-12a); 123.1 (C-3); 124.4 (C-1); 125.1 (C-2); 126.2 (C-4); 127.3 (C-5); 129.1 (C-4a); 132.3 (C-12b); 120.6; 120.7; 122.9; 123.6; 128.3; 128.4; 130.2; 130.3; 131.4; 131.5; 143.5; 145.4 (C-Ar); 147.2 (C-6a); 154.2 (C-7a); 165.2 (C-11); 180.9 (C-9). (ESI-MS): m/z = 434 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Analyse élémentaire: Calculé pour $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$: C, 74.80; H, 4.42; N, 9.69%. Trouvé: C, 74.54; H, 4.40; N, 9.65%.

4b.

Rdt: 64%; F: 280°C; IR: $\nu_{\text{C=S}}$: 1223 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=N}}$: 1647 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3285–3430 cm^{-1} ; RMN ^1H (DMSO- d_6): 2.11 (s, 3H); 5.89 (s, 1H); 6.94–8.65 (m, 17H); RMN ^{13}C (DMSO- d_6): 21.0 ($-\text{CH}_3$); 37.6 (C-12); 106.7 (C-11a); 117.3 (C-6); 118.4 (C-12a); 123.7 (C-3); 125.1 (C-1); 125.8 (C-2); 127.9 (C-4); 129.0 (C-5); 129.2 (C-4a); 131.7 (C-12b); 121.1; 121.2; 123.4; 123.5; 129.0; 129.1; 130.5; 130.6; 136.1; 138.7; 140.7; 146.5 (C-Ar); 148.5 (C-6a); 153.2 (C-7a); 173.1 (C-11); 185.1 (C-9).

4c.

Rdt: 61%; F: 238°C; IR: $\nu_{\text{C=S}}$: 1238 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=N}}$: 1666 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3310–3403 cm^{-1} ; RMN ^1H (DMSO- d_6): 6.11 (s, 1H); 7.03–8.54 (m, 17H); RMN ^{13}C (DMSO- d_6): 37.1 (C-12); 98.4 (C-11a); 117.6 (C-6); 120.9 (C-12a); 122.5 (C-3); 123.8 (C-1); 125.6 (C-2); 126.6 (C-4); 127.1 (C-5); 129.3 (C-4a); 133.1 (C-12b); 121.8; 121.9; 124.8; 127.4; 127.7; 128.6; 130.2; 130.3; 134.2; 137.8; 145.1; 147.7 (C-Ar); 148.3 (C-6a); 156.8 (C-7a); 163.4 (C-11); 180.5 (C-9).

4d.

Rdt: 57%; F: 369°C; IR: $\nu_{\text{C=S}}$: 1232 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=N}}$: 1642 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3280–3450 cm^{-1} ; RMN ^1H (DMSO- d_6): 6.27 (s, 1H); 7.29–8.05 (m, 17H); RMN ^{13}C (DMSO- d_6): 36.1 (C-12); 88.7 (C-11a); 118.2 (C-6); 120.2 (C-12a); 122.8 (C-3); 123.2 (C-1); 125.6 (C-2); 127.2 (C-4); 127.7 (C-5); 128.9 (C-4a); 131.6 (C-12b); 121.4; 121.5; 123.7; 123.8; 126.5; 129.2; 129.3; 131.3; 131.4; 145.2; 145.9; 146.3 (C-Ar); 147.1 (C-6a); 157.0 (C-7a); 161.8 (C-11); 180.7 (C-9). Analyse élémentaire: Calculé pour $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$: C, 67.77; H, 3.79; N, 11.71%. Trouvé: C, 68.02; H, 4.00; N, 11.43 %.

4e.

Rdt: 63%; F: 319°C; IR: $\nu_{\text{C=S}}$: 1220 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=N}}$: 1666 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3190–3413 cm^{-1} ; RMN ^1H (DMSO- d_6): 3.60 (s, 3H); 3.64 (s, 3H); 6.06 (s, 1H); 7.03–8.54 (m, 16H); RMN ^{13}C (DMSO- d_6): 33.6 (C-12); 55.6 (OCH $_3$); 55.7 (OCH $_3$); 89.4 (C-11a); 117.8 (C-6); 121.9 (C-12a); 123.1 (C-3); 123.4 (C-1); 125.8 (C-2); 127.5 (C-4); 128.1 (C-5); 129.2 (C-4a); 132.2 (C-12b); 100.8; 107.2; 120.2; 122.0; 122.1; 127.8; 129.7; 129.8; 130.3; 147.7; 160.6; 163.3 (C-Ar); 148.6 (C-6a); 156.4 (C-7a); 160.1 (C-11); 179.3 (C-9). Analyse élémentaire: Calculé pour C $_{29}$ H $_{23}$ N $_3$ O $_3$ S: C, 70.57; H, 4.70; N, 8.51%. Trouvé: C, 70.10; H, 4.71; N, 8.50%.

REFERENCES

- [1] A. El-Agrody, H. Emam, M. El-Hakim, M. Abd El-Latif, and A. Fakery, *J. Chem. Res. (S)*, 320 (1997).
- [2] A. Bedair, H. Emam, N. El-Hady, K. Ahmed, and A. El-Agrody, *Il Farmaco*, **56**, 965 (2001).
- [3] M. Khafagy, A. Abd El-Wahab, F. Eid, and A. El-Agrody, *Il Farmaco*, **50**, 715 (2002).
- [4] A. Bedair, N. El-Hady, M. Abd El-Latif, A. Fakery, and A. El-Agrody, *Il Farmaco*, **55**, 708 (2000).
- [5] F. A. Eid, A. H. F. Abd El-Wahab, G. A. M. El-Hag Ali, and M. M. Khafagy, *Acta. Pharm.*, **54**, 13 (2004).
- [6] M. Younes, S. Metwally, and A. Atta, *Synthesis*, 704 (1990).
- [7] M. Zaki, N. Fawzy, and S. Swelam, *Molecules*, **3**, 1 (1999).
- [8] J. Quintela, C. Peinador, and M. Moreira, *Tetrahedron*, **50**, 5901 (1995).
- [9] A. Harb, M. Hesien, A. Metwally, and H. Elnagdi, *Liebigs Ann. Chem.*, **9**, 585 (1989).
- [10] M. Elnagdi, R. Abdelmotaleb, and M. Mustafa, *J. Heterocycl. Chem.*, **24**, 1677 (1987).
- [11] A. Elagamey, F. El-Taweel, M. Khodeir, and M. Elnagdi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 464 (1993).
- [12] H. Khalil, A. Abdel-Hafez, A. Geis, and M. Kamel-Eldean, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 668 (1991).
- [13] A. Hafidh and B. Baccar, *J. Soc. Alger. Chim.*, **12**, 89 (2002).
- [14] A. M. El-Agrody, F. A. Eid, A. H. Emam, M. H. Mohamed, and A. Bedair, *Z. Naturforsch.*, **57B**, 579 (2002).
- [15] Y. Sadanandam, M. Shetty, and P. Diwan, *Eur. J. Med. Chem.*, **27**, 87 (1992).
- [16] O. Abdelsalem, *Monatsh. Chem.*, **31**, 959 (2000).
- [17] O. Moustafa and Y. El-Ossaily, *J. Chinese Chem. Soc.*, **49**, 107 (2002).
- [18] E. Taylor, R. Warrener, and A. Mckillop, *Angew. Chem.*, **78**, 333 (1966).
- [19] E. Taylor, A. Mckillop, and R. Warrener, *Tetrahedron*, **23**, 91 (1967).
- [20] A. Aviram and S. Vromen, *Chem. Ind.*, 1452 (1967).
- [21] D. Brown and M. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. (C)*, 903 (1967).
- [22] W. Ehrhart, Ph. D. Thesis, Princeton University, Princeton, N. J., (1960).
- [23] E. Taylor, A. Mckillop, Y. Shoo, and G. Hawks, *Tetrahedron*, **23**, 2081 (1967).
- [24] A. Agrody, M. El-Hakim, M. Abdellatif, A. Fakery, E. El-Sayed, and K. El-Ghareab, *Acta. Pharm.*, **50**, 111 (2000).
- [25] M. Messaâd, F. Chabchoub, and M. Salem, *Heterocycl. Commun.*, **11**, 139 (2005).