

REDUCTION DE LA METHYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3*

A.ASTRUC^a, M.ASTRUC^a, D.GONBEAU^b et G.PFISTER-GUILLOUZO^b^a Laboratoire de Chimie Analytique,^b Laboratoire de Chimie Structurale,

Institut Universitaire de Recherche Scientifique

B.P. 290, 640 16 Pau, France

Manuscrit reçu le 15 Août 1973

Une étude expérimentale de la réduction électrochimique de la dithiole-1,2 thione-3 a été réalisée en milieu non aqueux. Le mécanisme de réduction est proposé compte tenu d'une approche théorique effectuée parallèlement dans le cadre de la méthode C.N.D.O./2.

Le comportement électrochimique en milieu anhydre de quelques dérivés du dithiole-1,2 a fait l'objet de travaux récents^{1,2} mais par contre l'étude de la réduction électrochimique de dithiole-1,2 thiones-3 diversement substituées n'a été réalisée qu'en milieu hydroorganique³. Le mécanisme alors proposé était celui d'une réduction biélectronique de la liaison disulfure. Or, il est bien connu que par réduction électrochimique de dérivés thiocarbonylés aromatiques on observe dans l'acétonitrile et à bas potentiel la formation de radicaux anions thiocétyls⁴. La réduction possible du groupement thiocarbonyle de la dithiole-1,2 thione-3 ne semblant donc pas *a priori* exclue, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude du comportement électrochimique de cet hétérocycle thiocarbonylé en milieu anhydre. Parallèlement une approche théorique a été effectuée dans le cadre de la méthode C.N.D.O./2. Compte tenu de l'ensemble de ces données tant expérimentales que théoriques nous précisons le mécanisme de réduction de la dithiole-1,2 thione-3 en discutant les étapes.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'étude polarographique sur électrode à gouttes de mercure en solution dans l'acétonitrile anhydre montre que la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 se réduit en une vague ($E_{1/2} = -1,2$ volt) en présence de LiClO_4 0,05 F comme électrolyte support ou en deux vagues ($E_{1/2}^1 = -1,2$ volt $E_{1/2}^2 = -1,4$ volt) de hauteur totale équivalente en présence de $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$ 0,05 F (voir fig. 1). Les potentiels sont mesurés par rapport à une référence Ag/Ag^+ 0,05M dans CH_3CN .

Les hauteurs de vague varient linéairement avec la concentration, quelques déformations marquées caractéristiques de phénomènes d'adsorption forte apparaissant aux fortes concentra-

* Partie I de la serie Electrochimie de composés organiques sulfurés.

tions. La voltamétrie cyclique sur électrode de mercure montre la quasi réversibilité des deux étapes ou de l'étape unique selon l'électrolyte choisi; les voltammogrammes sont très déformés par des phénomènes d'adsorption. Le nombre de Faraday par mol mis en jeu lors de chaque réaction a été évalué par coulométrie à potentiel contrôlé.

En présence de $N(t-C_4H_9)_4ClO_4$ la réversibilité macroscopique des opérations et la stabilité des produits ont été démontrées comme suit:

1) La réduction de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (*I*) au potentiel de la 1ère étape donne une entité *II* avec 0,95 Faraday mol^{-1} . Une vague d'oxydation apparaît en polarographie ($E_{1/2} = -1,2$ volt). La deuxième vague de réduction subsiste. 2) L'oxydation anodique de *II* redonne *I* avec 1,0 Faraday mol^{-1} . 3) La réduction de *II* effectuée à potentiel plus négatif conduit à une espèce *III* (0,99 Faraday mol^{-1}). Seule une vague d'oxydation mal définie subsiste sur le polarogramme ($E_{1/2} = -1,4$ volt). 4) L'oxydation anodique de *III* ramène à *I* avec 2 Faraday mol^{-1} .

L'étude par R.P.E. des solutions électrolytiques n'a pas permis de mettre en évidence d'espèces radicalaires ce qui laisse supposer que le radical anion *II* vraisemblablement formé est peu stable et se dimérise très rapidement.

On note une évolution des spectres électroniques de la solution électrolytique par passage de *I* à *III*. On remarque notamment au cours de l'électrolyse un déplacement bathochrome de la première bande intense du spectre (voir fig. 2).

Ainsi le mécanisme de réduction pourrait être plus complexe que celui antérieurement proposé, les deux étapes mises en évidence ne correspondant pas nécessairement en une réduction unique du groupement disulfure.

DISCUSSION

Structure électronique de la dithiole-1,2 thione-3 et de son radical anion

Afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse précédente nous avons examiné la structure électronique de la dithiole-1,2 thione-3 et de son radical anion. Une telle approche théorique devait en effet nous permettre de préciser sans ambiguïté lequel des deux groupements disulfure ou thiocarbonyle était réduit lors de la première étape. Les calculs ont été menés dans le cadre de la méthode C.N.D.O./2 compte tenu des paramétrisations déjà proposées par deux d'entre nous^{5,6}. La formulation unrestrictée a été utilisée pour l'étude du radical.

Les valeurs des coefficients des orbitales atomiques de la première orbitale virtuelle π^* de la dithiole-1,2 thione-3 sont respectivement:

0,51(p_z), 0,06(d_{xz}), 0,04(d_{yz}), pour le soufre thiocarbonyle $S_{(3)}$

0,20(p_z), 0,18(d_{xz}), 0,09(d_{yz}), pour le soufre $S_{(1)}$

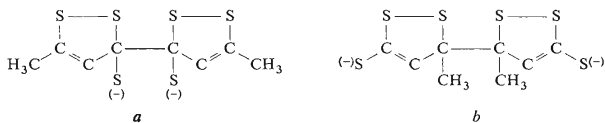
0,23(p_z), 0,15(d_{xz}), 0,14(d_{yz}), pour le soufre $S_{(2)}$

0,53(p_z), 0,16(p_z), 0,48(p_z), pour les carbones $C_{(3)}$, $C_{(4)}$ et $C_{(5)}$

On note une forte densité électronique virtuelle calculée pour le carbone du groupement thiocarbonyle comparée à celles des deux soufres du groupement disulfure.

La structure électronique calculée pour le radical anion de la dithiole-1,2 thione-3 confirme ces prévisions. Les populations orbitales et les densités de spin reportées dans le tableau I reflètent bien une localisation assez forte de l'électron célibataire sur le groupement thiocarbonyle.

Il semble donc logique de proposer que la première étape de la réduction électrochimique de la dithiole-1,2 thione-3 s'effectue sur le groupement thiocarbonyle et conduise à la formation d'un radical de type thiocétyl. Il est intéressant de noter que l'énergie calculée pour ce radical montre bien par rapport à la molécule de départ une déstabilisation ce qui pourrait expliquer l'impossibilité de l'isoler expérimentalement. La formation d'un dimère semble devoir être invoquée; l'aptitude d'un radical à se dimériser peut être reliée aux densités de spin. D'après les valeurs calculées pour celles-ci deux structures semblent possibles soit une structure de type *a* soit une structure de type *b*.



Remarquons que l'on retrouve ici au niveau de la réactivité du radical la compétition observée entre les sommets 3 et 5 pour la réactivité nucléophile de la dithiole-1,2 thione-3. Quelqu'en soit la structure le dimère formé aurait un caractère de dianion, conclusion en accord avec le fait qu'expérimentalement on précipite l'entité ainsi formée par un sel d'argent. L'encombrement stérique dans le cas de la structure *b* pourrait comme pour les radicaux dithioly-1,2 (voir²) favoriser la possibilité d'observer expérimentalement le radical formé: toutefois lors de la réduction de la phényl-5

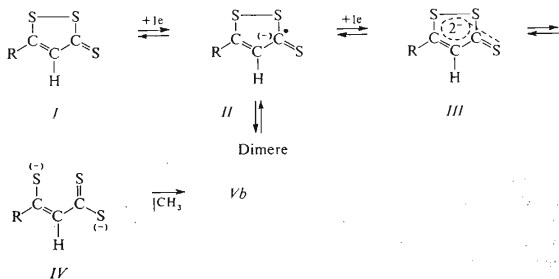


TABLEAU I

Populations orbitales et densités de spin du radical anion de la dithiole-1,2 thione-3

Atomes	Populations orbitales							total	Densités de spin
	s	$p_x + p_y$	d_{σ}	σ	p_z	d_{π}	π		
S ₍₁₎	1,790	2,255	0,128	4,173	1,912	0,104	2,016	6,189	0,068
S ₍₂₎	1,794	2,223	0,140	4,157	1,897	0,099	1,996	6,153	0,077
S ₍₃₎	1,875	2,846	0,074	4,795	1,718	0,061	1,779	6,574	0,274
C ₍₃₎	1,074	1,820	—	2,894	1,070	—	1,070	3,964	0,375
C ₍₄₎	1,015	1,991	—	3,006	0,970	—	0,970	3,976	-0,137
C ₍₅₎	1,056	1,849	—	2,905	1,170	—	1,170	4,075	0,343
H ₍₄₎	1,026	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₍₅₎	1,043	—	—	—	—	—	—	—	—

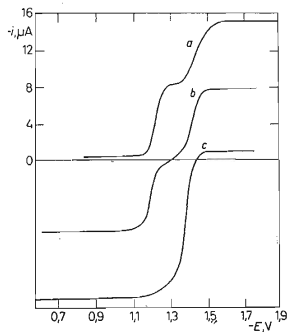


FIG. 1

Polarogrammes dans CH_3CN en présence de $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$ 0,05 F

a Méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}); *b* id. après électrolyse sur la 1ère vague; *c* id. après électrolyse sur la 2ème vague.

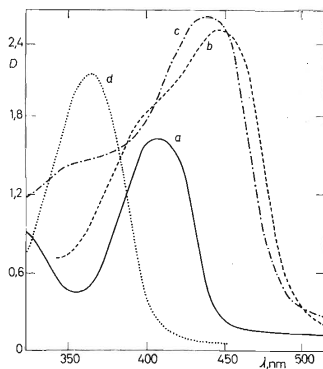


FIG. 2

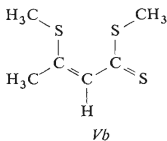
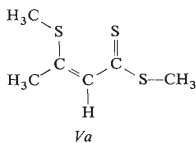
Les spectres électroniques

a Méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3; *b* dimère (1ère étape de réduction); *c* anion de type (IV) (2ème étape de réduction); *d* méthylthio-3 propène-2 dithioate de méthyle.

dithiole-1,2 thione-3 nous n'avons pas davantage pu identifier la présence d'un radical, fait qui pourrait être en faveur d'une structure *a*. La seconde étape de réduction monoélectronique du radical ou de son dimère conduirait alors à un anion qui pourrait évoluer par rapide ouverture du cycle vers une structure de type *IV*.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons procédé à une méthylation dans le milieu électrolytique par l'iodure de méthyle. Le composé obtenu présente bien le même spectre électronique que le méthylthio-3 propène-2 dithioate de méthyle préparé par action du sulfure de sodium et de l'iodure de méthyle sur la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (voir⁷). Etant donné qu'expérimentalement seuls les spectres électroniques nous permettent de suivre l'évolution du mécanisme, nous avons voulu vérifier que ces spectres expérimentaux pouvaient s'interpréter théoriquement à partir de structures correspondant d'une part à celle d'un anion de type *IV*, d'autre part à celle de son dérivé diméthylé.

L'étape correspondant au dimère, étant donné la taille de la molécule et la nécessité d'envisager les deux structures possibles avec différentes conformations, n'a pu être abordée. Les calculs ont été menés dans le cadre des approximations^{6,8} de la méthode C.N.D.O./S. L'étude a été effectuée sur les dérivés non substitués. Les géométries utilisées ont été reportées en appendice; dans le cas du dithioester, nous n'avons, compte tenu des données antérieures, envisagé que la seule structure *Z* et vérifié que pour cette structure la disposition spatiale énergétiquement favorisée correspondait à *Vb*.



Analyse des spectres électroniques

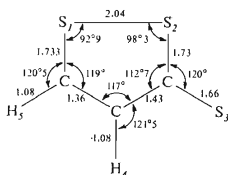
Dans le cas de la dithiole-1,2 thione-3 nous avons déjà procédé à une analyse théorique du spectre de ce composé⁸. Les résultats obtenus sont rappelés dans le tableau II.

Dans le cas de l'anion de type *IV* les transitions électroniques calculées ainsi, que les bandes expérimentales observées dans l'acétonitrile ont été reportées dans le tableau II. Etant donné les conditions opératoires les ϵ_{\max} apparents n'ont pu être déterminés; nous noterons toutefois qu'il s'agit, comme dans le cas de la dithiole-1,2 thione-3 de bandes d'intensité voisine. A la première bande expérimentale de forte intensité (435 nm) nous pouvons sans ambiguïté faire correspondre une transition $\pi^* \leftarrow \pi$. Celle-ci met en jeu dans l'orbitale moléculaire occupée l'atome de soufre $S_{(3)}$; par rapport à la dithiole-1,2 thione-3 nous remarquons une intervention plus

TABLEAU II

Spectres électroniques théoriques et expérimentaux

Transitions	Calculées		Experimental	
	ΔE (e.V.)	F.O. (c.g.s.)	ΔE (e.V.)	$\epsilon_{\text{max}}^{\text{app}}$
Dithiole-1,2 thione-3				
$\pi^* \leftarrow \pi$	3,15	0,197	3,02	6 400
$\sigma^* \leftarrow n$	3,98	0,035	3,72	5 350
$\pi^* \leftarrow \pi$	4,51	0,029	4,67	<i>E</i> 6 000
$\pi^* \leftarrow \pi$	4,93	0,038	4,92	7 700
$\sigma^* \leftarrow n$	5,18	0,035	5,37	5 500
$\pi^* \leftarrow \pi$	5,67	0,001		



Méthylthio-3 propene-2 dithioate de méthyle

$\pi^* \leftarrow \pi$ (86%) $\sigma^* \leftarrow n$ (12%)	3,29	0,208	3,42	—
$\sigma^* \leftarrow n$	3,78	0,059		
$\pi^* \leftarrow \pi$	4,67	0,058	4,67	—
$\pi^* \leftarrow \pi$ (71%) $\sigma^* \leftarrow n$ (28%)	5,22	0,037	5,56	—

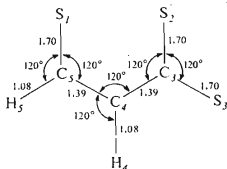
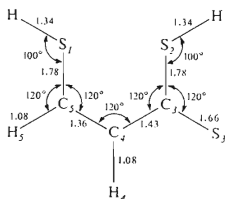


TABLEAU II (Continuation)

Transition	Calculées		Experi- mental
	ΔE e.V.	F.O. c.g.s.	ΔE e.V.
Anion de type IV			
$\pi^* \leftarrow \pi$ (75%) $\sigma^* \leftarrow n$ (24%)	2,89	0,021	2,84
$\pi^* \leftarrow \pi$ (13%) $\sigma^* \leftarrow n$ (85%)	3,3	0,035	3,54
$\pi^* \leftarrow \pi$	3,73	$2 \cdot 10^{-4}$	—
$\sigma^* \leftarrow n$	4,01	0,002	—
$\pi^* \leftarrow \pi$	4,39	$4 \cdot 10^{-4}$	—
$\pi^* \leftarrow \pi$ (64%) $\sigma^* \leftarrow n$ (34%)	4,5	0,019	—
$\pi^* \leftarrow \pi$ (29%) $\sigma^* \leftarrow n$ (70%)	4,73	0,054	4,28
$\pi^* \leftarrow \pi$	4,76	0,023	—
$\sigma^* \leftarrow n$	5,12	0,02	5,17



importante des atomes de carbone $C_{(3)}$ et $C_{(5)}$. L'épaulement observé vers 3,54 e.V. (350 nm) est associé à une transition à caractère $\sigma^* \rightarrow n$, tout à fait similaire quant aux atomes mis en jeu à la transition de même type notée dans le cas de la dithiole-1,2 thione-3; cette transition fait intervenir dans l'orbitale occupée et presque exclusivement les paires de l'atome de soufre $S_{(3)}$. Nous remarquons donc qu'en dépit de longues C—S introduites équivalentes, l'atome $S_{(3)}$ se différencie des deux autres atomes $S_{(1)}$ et $S_{(2)}$ avec un caractère marqué de soufre thiocarbonyle. A l'épaulement beaucoup moins bien défini observé aux environs de 4,28 e.V. (290 nm) nous pouvons faire correspondre théoriquement, étant donné les forces d'oscillateurs calculées, trois transitions; elles font intervenir de façon équivalente par leurs paires n ou π ,

les trois atomes de soufre dans les orbitales occupées et virtuelles mises en jeu. Enfin la quatrième bande vers 5,17 e.V. (240 nm) paraît être de type $\sigma^* \leftarrow n$.

Pour le méthylthio-3 propène-2 dithioate de méthyle les résultats théoriques ont été confrontés avec le spectre expérimental du méthylthio-3 propène-2 dithioate de méthyle que nous avons préparé (spectre identique, rappelons le, au spectre obtenu en méthylant le produit final de réduction). Comme le montre un examen du tableau II au premier massif intense observé vers 3,42 e.V. (365 nm) on peut faire correspondre deux transitions respectivement de type $\pi^* \leftarrow \pi$ et $\sigma^* \leftarrow n$; ces deux transitions, comme pour la dithiole-1,2 thione-3 sont particulièrement caractéristiques du groupement thiocarbonyle et de manière encore plus marquée dans ce cas. Au deuxième maximum observé vers 5,56 e.V. (225 nm) est associée une transition à caractère $\pi^* \leftarrow \pi$ qui correspond à l'intervention des deux atomes de soufre méthylthio. En ce qui concerne la bande observée vers 4,67 e.V. (265 nm) dans le cas de certains dérivés substitués⁷ il semblerait qu'on puisse l'attribuer à une transition de type $\pi^* \leftarrow \pi$.

Il est intéressant de remarquer que bien que la nature de la transition de plus faible énergie soit très voisine pour les trois spectres analysés le déplacement bathochrome observé expérimentalement lorsqu'on passe du dérivé diméthylé à la dithiole-1,2 thione-3 et enfin à l'anion de type IV, est bien traduit par les structures de type V, I et IV. Ce résultat confirme bien que la seconde étape conduit à la formation d'un anion qui évolue par ouverture du cycle. Cette hypothèse est d'ailleurs à rapprocher de celle avancée lors de la réduction du cation dithiolylium-1,2 d'une ouverture de l'anion formé et évolution vers un anion dithio-1,3 cétonique².

Mécanisme proposé

Le mécanisme que nous proposons pour la réduction de la dithiole-1,2 thione-3 est ainsi reporté dans le schéma ci-dessous: la première étape consiste en une réduction du groupement thiocarbonyle le radical formé se dimérisant rapidement. Par réduction monoélectronique de ce dimère il y a formation d'un anion qui évolue par ouverture du cycle vers une structure correspondant au dianion d'un dithioester β thiocétonique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pedersen C. T., Bechgaard K., Parker V. D.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 430.
2. Bechgaard K., Parker V. D., Pedersen C. T.: J. Am. Chem. Soc. 95, 4373 (1973).
3. Kunz D., Hartmann H., Mayer R.: Z. Chem. 1969, 60.
4. Lunazzi L., Maccagnani G., Mazzanti G., Placucci G.: J. Chem. Soc. B 1971, 162.
5. Guimon C., Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G.: J. Mol. Structure 16, 271 (1973).
6. Guimon C., Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G.: Tetrahedron 29, 3399 (1973).
7. Maignan J.: Thèse. Caen 1973.
8. Pfister-Guillouzo G., Gonbeau D., Deschamps J.: J. Mol. Structure 14, 81 (1972).