

REACTIONS D'ADDITION THIOPHILE ET CARBOPHILE DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES SUR LE GROUPEMENT THIOCARBONYLE DE DEUX THIOKETONES NON ENETHIOLISABLES

DANIEL PAQUER * et MICHEL VAZEUX

U.E.R. de Sciences, Laboratoire de Chimie, Université, 14032 Caen Cédex (France)

(Reçu le 31 mai 1977)

Summary

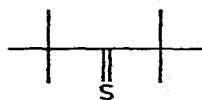
2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanethione and adamantanethione react with Grignard reagents (RMgX) to give either thiophilic addition (with R = aliphatic group) or carbophilic addition (with R = unsaturated group). However, two exceptions have been observed.

Résumé

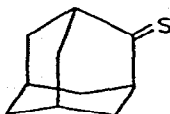
La tétraméthyl-2,2,4,4-pentanethione-3 et l'adamantanethione réagissent avec les réactifs de Grignard pour donner soit une addition thiophile (R = aliphatique), soit une addition carbophile (R = reste insaturé). Toutefois deux exceptions sont observées.

Introduction

L'étude de la réactivité de composés organométalliques avec le groupement thiocarbonyle a fait l'objet de multiples travaux que nous avons récemment résumé dans une mise au point [1]. Dans ce mémoire, nous présentons les résultats que nous avons observés avec deux thiocétones non énethiolisables: la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanethione-3 (I) et l'adamantanethione (II) qui présentent la particularité d'avoir un groupement thiocarbonyle dont l'environnement stérique est très différent [2,3].

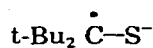


(I)



(II)

Dans cette publication, nous nous sommes limités à l'exposé de nos résultats expérimentaux, ainsi qu'à une brève discussion sur les facteurs qui peuvent favoriser soit une addition thiophile soit une addition carbophile sur le groupe thio-carbonyle. L'étude du mécanisme des réactions exposées, avec en particulier la thiocétone I est actuellement en cours par R.P.E. Nous espérons ainsi vérifier l'hypothèse de A. Ohno et al. [4] qui proposaient en 1975 le radical anion A Comme intermédiaire dans les réactions de la tétraméthyl-2, 2,4,4 pentanethione-3 (I) avec les réactifs nucléophiles.



(A)

Résultats expérimentaux

Pour cette étude, nous avons utilisé deux solvants: le tétrahydrofuranne (THF) et l'éther (Et_2O), ainsi que deux principales classes de composés organométalliques: les dérivés saturés et les dérivés insaturés.

(1) Composés organométalliques saturés

Les résultats que nous avons observé avec la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanethione-3 sont rassemblés dans le Tableau 1 (expériences à 25°C). Cette thiocétone I conduit à trois types de dérivés:

- le composé réduit III obtenu avec les magnésiens réducteurs,
- le composé d'addition thiophile IV obtenu par action du bromure de méthylmagnésium dans le THF,
- le composé d'addition carbophile V obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium ou du méthyllithium dans Et_2O .

Pour ces réactions, il faut noter l'ambivalence du bromure de méthylmagné-

TABLEAU 1

ACTION DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES SATURÉS SUR LA THIOCÉTONNE I. (rendements des composés isolés en fonction des conditions)

$$\text{RMgX} + (t\text{-Bu})_2\text{C}=\text{S} \rightarrow (t\text{-Bu})_2\overset{\text{SH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} + (t\text{-Bu})_2\overset{\text{SR}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} + (t\text{-Bu})_2\overset{\text{SH}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}$$

R	X	Solvant	t (h)	III	IV (R = Me)	V (R = Me)
Me	Br	THF	20		35	
Me	Br	Et_2O	24		6	7
Me	I	Et_2O	24			60
Et	Br	THF	2	95		
Et	I	Et_2O	2	95		
i-Pr	I	Et_2O	2	95		
t-Bu	Br	THF	20	90		
t-Bu	Br	Et_2O	20	65		
CH_3Li		Et_2O	2			95

TABLEAU 2

ACTION DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES SATURES SUR LA THIOCETONE II (rendements des composés isolés en fonction des conditions)

$$\text{RMgX} + \text{Ada.C=S} \rightarrow \text{Ada.C} \begin{array}{l} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} + \text{Ada.C} \begin{array}{l} \text{SR} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} + \text{Ada.C} \begin{array}{l} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$$

(VI) (VII, VIII) (IX)

R	X	Solvant	t (h)	VI	VII (R = Me) VIII (R = Et)	IX (R = Me)
Me	Br	THF	2		40	
Me	Br	Et ₂ O	4			40
Me	I	Et ₂ O	4			40
Et	Br	THF	2	25	65	
Et	Br	Et ₂ O	2	95		
t-Bu	Br	THF	2	95		
t-Bu	Br	Et ₂ O	2	90		
CH ₃ Li		Et ₂ O	2		70	

sium qui dans l'éther conduit à la fois au composé d'addition thiophile et au composé d'addition carbophile. Toutefois les rendements très faibles de cette réaction lui font perdre une grande partie de son intérêt. L'adamantanethione II conduit aux résultats rassemblés dans le Tableau 2. Dans ce cas on obtient:

- le composé réduit VI avec les magnésiens réducteurs,
- le composé d'addition thiophile VII (R = Me) par action du bromure de méthylmagnésium dans le THF, mais également par action du méthyllithium dans Et₂O,
- le composé d'addition thiophile VIII (R = Et);
- le composé d'addition carbophile IX par action du bromure ou de l'iodure de méthylmagnésium dans Et₂O.

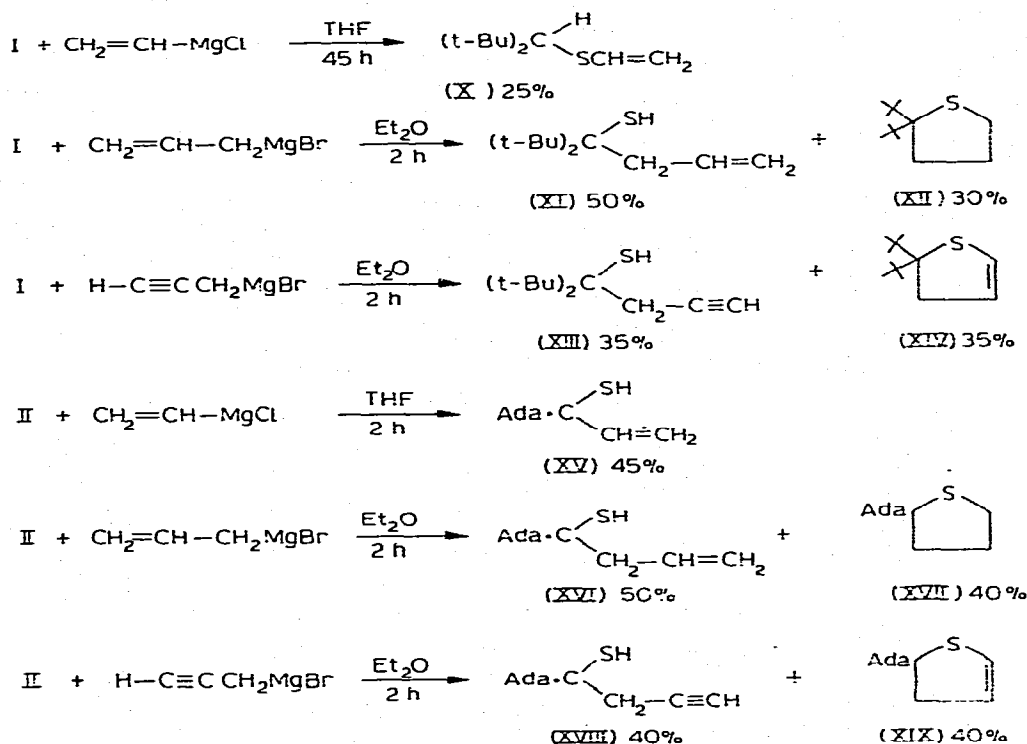
Dans le cas de cette thiocétone II, on retrouve des résultats proches des précédents. Deux différences sont cependant à signaler: l'obtention d'un composé d'addition thiophile par action du méthyllithium, ainsi que l'obtention du composé d'addition thiophile VIII par action du bromure d'éthylmagnésium. Cette dernière réaction met en évidence la plus grande accessibilité du thiocarbonyle de la thiocétone II.

(2) Composés organométalliques insaturés

Les résultats que nous avons observé sont rassemblés dans le Schéma 1 (expériences à 0°C). Les thiocétone I et II donnent des réactions identiques avec les bromures d'allylmagnésium et de propargylmagnésium. Dans ces cas on isole un mélange contenant le composé d'addition carbophile (XI, XIII, XVI ou XVIII) et un hétérocycle sulfuré (XII, XIV, XVII ou XIX) qui correspond à la cyclisation du produit de C-addition. Ces mélanges sont facilement séparables par CPG sauf dans le cas du couple XIII + XIV. Il faut noter que des CPG successives entraînent la disparition progressive des composés d'addition carbophile et il apparaît soit l'hétérocycle correspondant, soit des goudrons.

SCHEMA 1

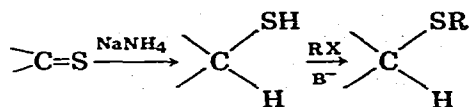
ACTION DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES INSATURES SUR LES THIOCETONES I ET II
(composés isolés et rendements)



Le chlorure de vinylmagnésium donne par contre deux réactions différentes avec les thiocétones I et II. La tétraméthyl-2,2,4,4 pentanethione-3 (I) conduit à un composé d'addition thiophile X et l'adamantanethione (II) à un composé d'addition carbophile XV. Ce phénomène en particulier fait l'objet de notre étude actuelle en R.P.E.

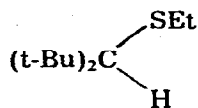
(3) Structure des composés isolés. Synthèse indépendante

Les composés précédemment décrits, ont été caractérisés par leur spectre de RMN (voir partie expérimentale) et leurs analyses. De plus certains d'entre eux ont été synthétisés d'une manière indépendante. Ainsi par chauffage en présence de borohydrure de sodium la thiocétone I (ou II) conduit au composé réduit III (ou VI), lequel, traité par un halogénure convenable en présence d'une base, donne le dérivé S-alkylé attendu:

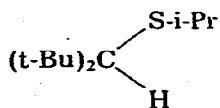


Ainsi nous avons non seulement obtenu les composés IV, VII et VIII isolés lors

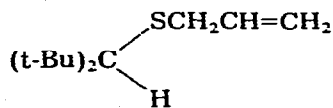
des réactions des organomagnésiens, mais également les produits S-alkylés XX, XXI, XXII, XXIII et XXIV.



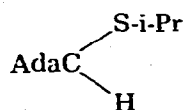
(XX)



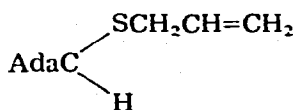
(XXI)



(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

Le fait de posséder un échantillon authentique de ces cinq derniers dérivés, nous a permis de vérifier par CPG, leur absence dans le mélange réactionnel obtenu avec les composés organométalliques.

Discussion

Les résultats décrits dans ce mémoire, ainsi que ceux qui ont été publiés précédemment [5,6] permettent de tirer les conclusions empiriques suivantes, en ce qui concerne l'addition de composés organométalliques sur des thiocétone non aromatiques:

- l'addition thiophile est favorisée avec des organomagnésiens aliphatiques saturés (à l'exception du cas où R = Me),
- l'addition carbophile est favorisée avec des organomagnésiens aliphatiques insaturés ainsi qu'avec le méthyllithium,
- pour les organomagnésiens du type CH_3MgX , les deux additions thiophile et carbophile peuvent être observées. Cette ambivalence de ces magnésiens est particulièrement bien illustrée par le fait qu'un simple changement de solvant ou d'halogène X peut permettre de faire basculer la réaction dans un sens ou dans un autre.

Bien entendu plusieurs exceptions viennent troubler la rigueur de ces conclusions empiriques. C'est en particulier le cas de deux des réactions que nous exposons dans ce mémoire (obtention des composés VII et X). Toutefois à notre connaissance, ce sont les deux seules exceptions et de plus les conclusions précédentes semblent également s'appliquer aux réactions observés avec les di-thioesters non aromatiques [7,8,9].

Remarque. Plusieurs auteurs ont étudié la réactivité d'une thiocétone aromatique: la thiobenzophénone, avec des composés organométalliques [10,11]. Nous pensons que des conclusions d'ordre général ne peuvent être tirées des résultats observés avec la thiobenzophénone que nous considérons comme un cas particulier. En effet pour ce composé la présence de deux groupes phényle favorise la polarité $\text{C}^{\delta-}-\text{S}^{\delta+}$ invoquée pour le thiocarbonyle [12,13].

Partie expérimentale

Méthodes générales

Les chromatographies en phase gazeuse (CPG) ont été effectuées soit sur une colonne de silicone SE 30 à 20% de 4 m, sur une colonne de carbowax 20 M à 20% de 4 m; dans les deux cas le chromosorb est du type W/AW.

Les spectres de RMN ont été enregistrés à l'aide d'un appareil fonctionnant à 60 MHz, le solvant utilisé étant le tétrachlorure de carbone. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane en référence interne, et les constantes de couplage en Hz. A l'exception du mélange XIII + XIV, tous les composés cités ont été analysés soit par le service central de Microanalyse du C.N.R.S. de Caen (C, H, S à $\pm 0.3\%$) soit par spectrographie de masse à 70 eV.

Préparation des thiocétone de départ I et II

Ces thiocétone sont préparées selon les méthodes décrites par Ohno et al. [14] et Greidawus [15] respectivement.

Réactions des composés organométalliques saturés

On prépare, sous azote, une solution dans le THF ou l'éther de 0.05 mol de réactif de Grignard. A cette solution agitée et maintenue à 25°C environ, on ajoute 0.01 mol de thiocétone I ou II légèrement diluée dans le solvant utilisé.

Afin de suivre l'évolution de la réaction, on prélève à intervalle régulier un échantillon dans le réacteur. Cet échantillon est hydrolysé et analysé par CPG. On peut ainsi suivre l'avancement de la réaction. Cette dernière est arrêtée lorsque les pourcentages des divers composés n'évoluent plus de façon notable. On obtient ainsi les durées réactionnelles indiquées en partie théorique.

A la fin de la réaction le mélange est hydrolysé par une solution du chlorure d'ammonium dans l'eau et extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous vide. Les rendements indiqués en partie théorique sont calculés, en tenant compte du poids de produit brut obtenu et de sa composition estimée par CPG analytique. Ces rendements ont pu être vérifiés à l'échelle préparative en particulier sur les réactions qui fournissent des solides (V, VI et XII) car ces derniers peuvent également être injectés en CPG. Cette technique de CPG nous a d'ailleurs permis d'obtenir des échantillons purs pour analyse et spectroscopie.

Tétraméthyl-2,2,4,4 pentanethiol-3 (III). Liquide incolore, CPG (SE 30, 130°C); RMN: δ 1.11 (s, 18H); 1.25 (d, SH); 2.67 (d, 1H, $J \sim 8$ Hz).

Tétraméthyl-2,2,4,4 méthylthio-3 pentane (IV). Liquide incolore; CPG (Carbowax, 150°C); RMN: δ 1.17 (s, 18H); 1.97 (s, 1H); 2.18 (s, 3H).

Pentaméthyl-2,2,3,4,4 pentanethiol-3 (V). Solide incolore qui se décompose à partir de 55°C; CPG (carbowax, 140°C) RMN: δ 1.18 (s, 18H); 1.35 (s, SH); 1.38 (s, 3H).

Adamantanethiol-2 (VI). Solide incolore, F. 147°C; CPG (SE 30, 180°C); RMN: δ 1.37 (d, SH, J 7 Hz); 1.6–3.3 (m, 15H).

Méthylthio-2 adamantane (VII). Liquide incolore; CPG (SE 30, 190°C); RMN δ 1.4–2.4 (m, 14H); 2.03 (s, 3H); 2.93 (m, 1H); Masse m/e 182 (M^+), 135 (pic 100%).

Ethylthio-2 adamantane (VIII). Liquide incolore; CPG (SE 30, 190°C); RMN: δ 1.25 (t, 3H); 1.4–2.4 (m, 14H); 2.51 (q, 2H); 3.03 (m, 1H).

Méthyl-2 adamantanethiol-2 (IX). Liquide incolore; CPG (SE 30, 190°C); RMN: δ 1.50 (s, SH); 1.61 (s, 3H); 1.4–2.7 (m, 14H).

Réactions des composés organométalliques insaturés

Un mode opératoire identique au précédent est utilisé, la réaction étant effectuée à 0°C. Pour le chlorure de vinylmagnésium, le THF est utilisé comme solvant, pour les autres composés organométalliques nous avons utilisé Et₂O. Les durées des réactions (voir partie théorique) ont également été déterminées comme précédemment.

Ethenylthio-3 tétraméthyl-2,2,4,4 pentane (X). Liquide incolore; CPG (carbowax, 95°C); RMN: δ 1.16 (s, 18H); 2.45 (s, 1H); 5–5.3 (m, 2H); 6.2–6.7 (m, 1H); Masse: m/e 186 (M^+), 57 (pic 100%).

t-Butyl-3 diméthyl-2,2 hexène-5 thiol-3 (XI). Liquide incolore; CPG (SE 30, 170°C); RMN: δ 1.22 (s, 18H); 1.27 (s, SH) 2.63 (m, 2H); 4.9–5.3 (m, 2H); 5.6–6.1 (m, 1H).

Di-t-butyl-2,2 thia-1 cyclopentane (XII). Solide incolore; F. 52°C; CPG (SE 30, 170°C); RMN: δ 1.16 (s, 18H); 1.7–2.2 (m, 4H); 2.71 (m, 2H);

t-Butyl-3 diméthyl-2,2 hexyne-5 thiol-3 (XIII). Composé non séparable par CPG (SE 30, 170°C) du produit cyclique XIV, RMN: δ 1.28 (s, 18H); 1.50 (s, 3H); 2.03 (t, 1H), 2.78 (d, 2H, $J \sim 2.6$ Hz).

Di-t-butyl-5,5 thia-1 cyclopentène-2 (XIV). Composé non séparable par CPG du produit précédent XIII; RMN' δ 1.15 (s, 18H) et système ABX₂ avec δ_X 2.03, δ_B 5.40, δ_A 6.07, J_{AB} 6.6, J_{AX} 2.4, J_{BX} 3.1 Hz.

Vinyl-2 adamantanethiol-2 (XV). Liquide incolore; CPG (SE 30, 200°); RMN: δ 1.67 (s, SH); 1.6–2.4 (m, 13H); 3.33 (m, 1H); 4.9–5.3 (m, 2H); 6–6.6 (m, 1H).

Allyl-2-adamantanethiol-2 (XVI). Liquide incolore; CPG (SE 30, 210°C); RMN: δ 1.70 (s, SH); 1.6–2.3 (m, 13H); 2.72 (m, 2H); 3.30 (m, 1H); 5–5.4 (m, 2H); 5.7–6.3 (m, 1H); Masse: m/e 208 (M^+); 174 (pic 100%).

Adamantane-2-spiro-2'-(thia-1' cyclopentane) (XVII). Liquide incolore; CPG (SE 30, 210°C); RMN: δ 1.6–2.5 (m, 17H); 2.7–3.2 (m, 3H).

Propargyl-2 adamantanethiol-2 (XVIII). Liquide incolore, CPG (SE 30, 200°C); RMN: δ 1.6–3.0 (m, 14H); 2.03 (t, 1H) et 2.91 (d, 2H, $J \sim 2.8$ Hz); 2.28 (s, SH).

Adamantane-2-spiro-5'-(thia-1' cyclopentène-2') (XIX). Liquide incolore; CPG (SE 30, 200°C); RMN: δ 1.6–3.0 (m, 14H) et système ABX₂ avec δ_X 2.77, δ_B 5.49, δ_A 6.12; J_{AB} 6.5, J_{AX} 2.2, J_{BX} 3.2 Hz.

Synthèses directes de composés S-alkylés

Dans un ballon placé sous courant d'azote, on introduit 0.01 mol de borohydrure de sodium dans 70 ml d'alcool éthylique absolu. A cette solution on additionne lentement, 0.01 mol de thiocétone dissoute dans le minimum d'alcool et on agite le mélange obtenu à reflux durant 3 h. Le composé organique est extrait à l'éther; on obtient ainsi le dérivé réduit III (ou IV) avec un rendement pratiquement quantitatif. Ce dérivé réduit (0.01 mol) est ensuite introduit lentement dans un ballon placé sous courant d'azote et contenant un mélange

agité de 0.01 mol d'hydrure de sodium, 40 ml de DMSO et 30 ml de benzène sec. On laisse réagir durant 30 min à température ordinaire en agitant, puis on verse dans le mélange 0.01 mol du bromure souhaité (sauf dans le cas de la méthylation où l'on utilise l'iodure de méthyle). A la fin de l'addition on laisse de nouveau réagir durant 2 h à température ordinaire puis le mélange est dilué à l'eau et extrait à l'éther. Après évaporation du solvant on obtient le dérivé S-alkylé souhaité avec un rendement de l'ordre de 90%.

Nous avons ainsi préparé les composés IV, VII et VIII déjà décrits précédemment ainsi que les produits XX, XXI, XXII, XXIII et XXIV.

Ethylthio-3 tétraméthyl-2,2,4,4 pentane (XX). Liquide incolore; CPG (Carbowax, 160°C); RMN: δ 1.13 (s, 18H); 1.23 (t, 3H); 2.05 (s, 1H); 2.58 (q, 2H); Masse: m/e 188 (M^+) et 57 (pic 100%).

Isopropylthio-3 tétraméthyl-2,2,4,4 pentane (XXI). Liquide incolore; CPG (carbowax, 160°C); RMN: δ 1.13 (s, 18H); 1.26 (d, 6H); 2.19 (s, 1H); 2.83 (m, 1H).

Allylthio-3 tétraméthyl-2,2,4,4 pentane (XXII). Liquide incolore, CPG (carbowax, 110°C); RMN: δ 1.12 (s, 18H); 2.08 (s, 1H); 3.17 (m, 2H); 4.8–5.3 (m, 2H); 5.5–6.2 (m, 1H).

Isopropylthio-2 adamantane (XXIII). Liquide incolore; CPG (SE 30, 200°C); RMN: δ 1.26 (d, 6H); 1.5–3.3 (m, 16H); Masse: m/e 210 (M^+) et 135 (pic 100%).

(Adamantyl-2)thio-3 propène (XXIV). Liquide incolore, CPG (SE 30, 200°C); RMN: δ 1.5–3.2 (m, 15H); 3.10 (m, 2H); 4.8–5.3 (m, 2H); 5.4–6.2 (m, 1H).

Bibliographie

- 1 D. Paquer, Bull. Soc. Chim. Fr., (1975) 1439.
- 2 A.P. Krapcho, D.R. Rao, M.P. Silvon et B. Abegaz, J. Org. Chem., 36 (1971) 3885.
- 3 D.H.R. Barton, F.S. Guziec et I. Shahak, J. Chem. Soc. Perkin I, (1974) 1794.
- 4 A. Ohno, K. Nakamura, M. Uohama, S. Oka, T. Yamabe et S. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan, 48 (1975) 3718.
- 5 D. Paquer et J. Vialle, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 275 (1972) 589.
- 6 M. Dagonneau, D. Paquer et J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973) 1699.
- 7 L. Leger et M. Saquet, Bull. Soc. Chim. Fr., (1975) 657.
- 8 M. Saquet, S. Masson et A. Thuillier, Carbophilic versus heterophilic addition of organometallics to thiocarbonyls. VIIth. International Symposium on organic sulfur chemistry, Hamburg 1976.
- 9 L. Leger, M. Saquet, A. Thuillier et S. Julia, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 313.
- 10 P. Beak et J.W. Worley, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 597; P. Beak, J. Yamamoto et C.J. Upton, J. Org. Chem., 40 (1975) 3052.
- 11 M. Dagonneau et J. Vialle, Tetrahedron, 30 (1974) 415 et 3119.
- 12 A. Julg, H. Bonnet et Y. Ozias, Theor. Chim. Acta (Berlin), 17 (1970) 49.
- 13 H. Lumbruso et C. Andrieu, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 3201.
- 14 A. Ohno, K. Nakamura, Y. Nakazima et S. Oka, Bull. Chem. Soc. Japan, 48 (1975) 2403.
- 15 J.W. Greidanus, Can. J. Chem., 48 (1970) 3530.