

ETUDE DE LA STRUCTURE DE CARBANIONS EN α DU SOUFRE

G. CHASSAING *, A. MARQUET,

Laboratoire de Chimie Organique Biologique, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

J. CORSET et F. FROMENT

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS, 2 à 8 rue Henri-Dunant, 94320 Thiais (France)

(Reçu le 19 novembre 1981)

Summary

Carbanions α to sulfoxides and sulfones $C_6H_5S(O)_nCH_2M$ ($n = 1, 2$; $M = Li$ or K) have been studied by infrared and Raman spectroscopy. A strong increase of the force constant of the $S-CH_2M$ bond, and a similar decrease of that of the $S-O$ bond(s) are observed. This implies that the negative charge is delocalized over the carbon and oxygen atoms. 1H NMR shows that carbanions α to sulfoxides are configurationally stable at low temperature. The interconversion energy depends on the polarizing ability of the counter-ion (Li^+ : ΔG_c^\ddagger 13.6 kcal mol $^{-1}$; K^+ : ΔG_c^\ddagger 10.7 kcal mol $^{-1}$). The coupling constant of the methylenic hydrogens (J_{AB} 2 Hz) confirms the nearly planar configuration of the anionic carbon in the α metallated sulfoxides.

Résumé

L'étude par spectroscopie infra-rouge et Raman des carbanions en α de sulfoxydes et sulfones $C_6H_5S(O)_nCH_2M$ ($n = 1, 2$; $M = Li$ ou K) révèle une forte perturbation des liaisons $S-CH_2M$ et $S-O$. On observe, par rapport aux molécules de départ, une forte augmentation de la constante de force de la liaison $C(7)-S$ et une diminution comparable de celle de la ou des liaison(s) $S-O$, ce qui implique une répartition de la charge à la fois sur le carbone et sur le ou les oxygène(s). La RMN 1H montre que les carbanions en α de sulfoxydes sont configurationnellement stables à basse température. L'énergie d'interconversion dépend du pouvoir polarisant du contre-ion: (Li^+ : ΔG_c^\ddagger 13.6 kcal mol $^{-1}$; K^+ : ΔG_c^\ddagger 10.7 kcal mol $^{-1}$). La constante de couplage J_{AB} 2 Hz des deux hydrogènes méthyléniques confirme la configuration quasi plane du centre anionique dans les sulfoxydes α métallés.

I. Introduction

La structure des carbanions en α du soufre est restée longtemps très mal connue, en dépit de leur utilisation intensive en synthèse organique [1,2]. Une étude par RMN a été entreprise par certains d'entre nous avec les carbanions issus des composés I, II et III [3].

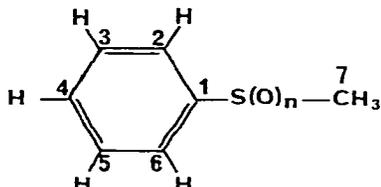


Fig. 1. Numérotation des atomes de carbones dans les molécules de départ et dans leurs dérivés métallés I, $n = 0$ sulfure; II, $n = 1$ sulfoxyde; III, $n = 2$ sulfone.

De l'analyse des constantes de couplage $^1J(^{13}\text{C}-\text{H})$ du carbone 7, il a été conclu que dans le sulfoxyde α métallé, le centre anionique a un fort caractère sp^2 . Ceci est en accord avec les résultats obtenus par RMN ^1H et ^{13}C sur d'autres sulfoxydes [4]. Par contre, le carbone métallé est pyramidal dans le cas du sulfure I. Il possède une configuration intermédiaire entre sp^2 et sp^3 dans le cas de la sulfone III [3]. Des calculs ab initio publiés avant cette étude avaient conclu à la plus grande stabilité du carbanion pyramidal aussi bien pour les sulfures [5,6] que pour les sulfoxydes et sulfones [5]. Dans ce dernier cas, la divergence tient certainement à ce que les calculs n'ont pas pris en compte le cation. L'étude de l'influence du milieu (solvant, agents complexants) nous a bien montré que la configuration du centre anionique dépend de l'interaction avec le contre-ion [3].

Dans le cas des sulfoxydes, nous avons postulé une structure chelatée très stable, qui serait responsable de la configuration plane du carbone anionique. C'est également à ce chelate qu'ont été attribuées les fortes stéréosélectivités observées dans les réactions mettant en jeu ces carbanions [7-9].

Ce mémoire complète l'étude de la structure des trois familles de carbanions. L'étude par RMN ^1H des dérivés métallés du sulfoxyde II confirme la planéité du centre anionique et permet d'examiner sa stabilité configurationnelle.

L'analyse des spectres IR et Raman des dérivés de I, II et III est également rapportée. En effet, les paramètres RMN donnent peu de renseignements sur la répartition de la charge dans les carbanions. On pouvait espérer, par IR et Raman obtenir des indications plus précises sur le mode de délocalisation de la charge en évaluant les constantes de force des différentes liaisons.

Il était en particulier intéressant d'examiner si la différence d'hybridation trouvée pour le carbone anionique dans les sulfures et les sulfoxydes impliquait un mécanisme différent de stabilisation de la charge qui pourrait se traduire par exemple par une plus ou moins grande localisation de la charge sur le carbone et donc par une variation de la constante de force de la liaison C(7)-S.

Il était également intéressant d'avoir des preuves directes de la structure chelatée proposée pour les sulfoxydes α métallés.

II. Résultats

Une étude préliminaire, analysant en détail les spectres de vibration des molécules de départ I, II et III a déjà été publiée [10].

Les spectres IR et Raman des composés métallés, soit à l'état de poudre en dispersion dans le Nujol, soit solvatés par l'éther ou le THF à l'état d'huile, sont présentés sur les Fig. 2 à 7. Les nombres d'onde des bandes d'absorption ou de diffusion sont donnés dans les Tableaux 1 à 3. L'attribution en termes de vibrations de groupe des modes de vibration des carbanions est faite par comparaison avec celle des produits de départ [10] et grâce à la substitution isotopique H/D

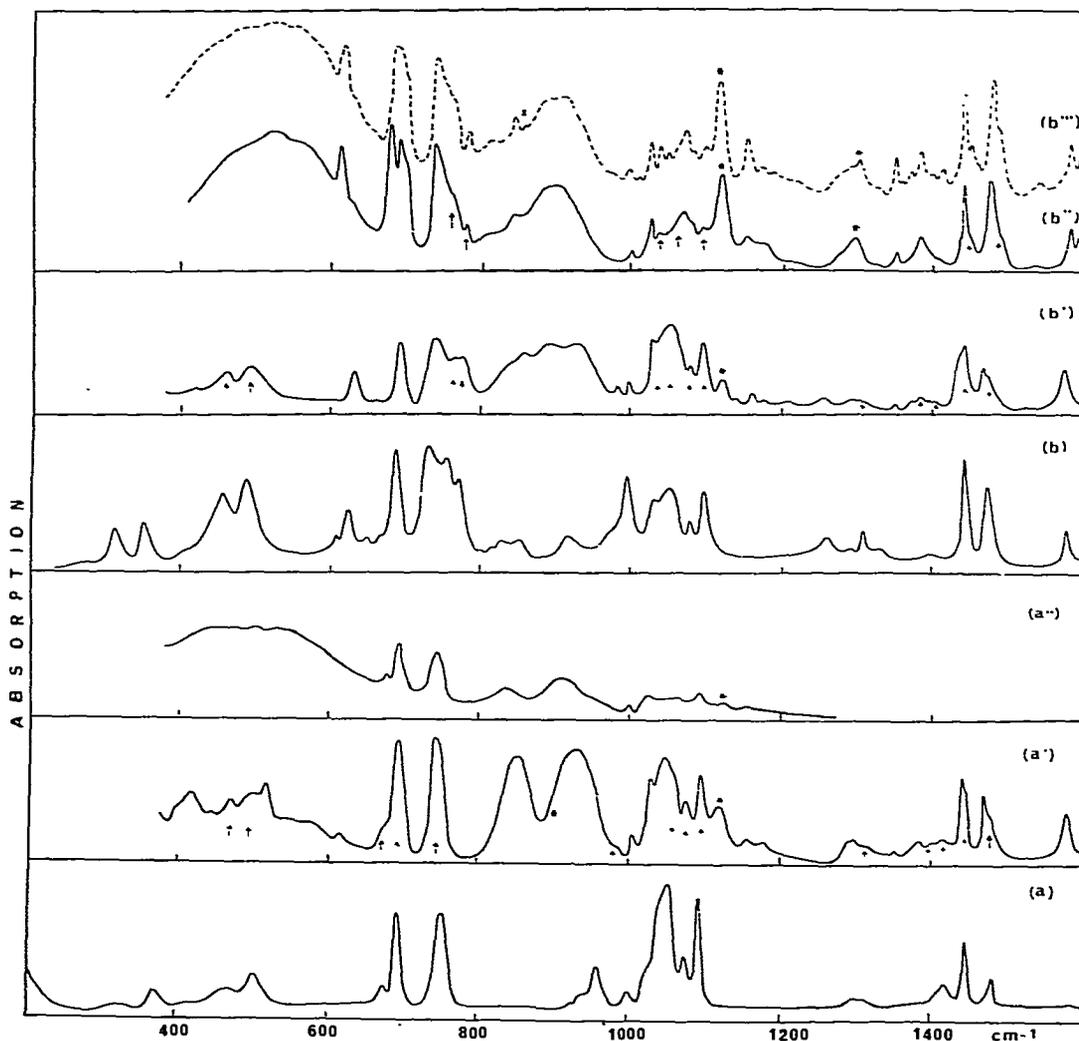


Fig. 2. Spectres infra-rouge des sulfoxydes de départ: (a) $C_6H_5SOCH_3$, (b) $C_6H_5SOCD_3$ et de leurs carbanions potassés (a'), (b') ou lithiés (a''), (b''), (b''') à température ordinaire (a, b, a', b', a'', b'') et à $-180^\circ C$ (b'''). † indique une absorption ou une contribution à l'absorption du produit de départ due à une réaction incomplète; * indique une absorption de l'éther ou du THF de solvation.

TABLEAU 1

NOMBRES D'ONDE ET ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION FONDAMENTALES DES CARBANIONS $C_6H_5SOCH_2M$, $C_6H_5SOCD_2M$ ET $C_6D_5SOCD_2M$ AVEC $M = K$ OU Li ; COMPARAISON AVEC LES COMPOSES DE DEPART

$C_6H_5SOCH_3$		$C_6H_5SOCH_2K$	$C_6H_5SOCH_2Li$		$C_6H_5SOCD_3$	
IR	Raman	IR	IR	Raman	IR	Raman
1614 f						
1583 f	1582 m	1582 m	1582 m	1585 F	1582 m	1584 F
1476 m	1479 f	1469 m	1473 m		1476 m	1479 F
1443 m	1444 f	1439 m	1439 m		1443 F	1444 F
1414 f	1417 f				1021 m	
(1404)	1406 f					
(1306)					1306 F	
1295 f	1295 f					
		1236 F			1287 F	
	1171 f	1174 F	1176 F	1177 m		1174 F
		1152 F	1154 F	1155 m		
1090 F	1090 F	1091 m	1089 m	1092 m	1088 F	1090 F
1072 m	1072 f	1072 m	1072 m	1079 m	1071 m	(1075)
1050 tF	1051 f	934 F	911 F	912 F	1045 F	1050 F
(1024)	1024 m	1023 F	1024 m	1025 m	1021 m	1024 m
997 f	999 TF	999 F	999 f	1002 F	998 m	999 TF
				994 m		
955 m					758 F	760 F
(936)	938 f				734 F	736 F
	852 f				857 F	850 F
749 F	752 f	748 F	745 F		775 F	
693 F		693 F	691 F	697 F	691 F	
	699 m			686 F		687 m
675 f	675 TF	854 F	839 F	849 F	626 m	628 F
	614 m	614 F		614 F	612 f	614 m
503 m		517 m	520 m		490 F	
470 m	460 F				456 m	460 F
363 m	368 m	444 m			351 m	351 m
323 m	323 m	417			315 m	313 m
	276 m	403			259 F	260 m
			524 F			
			480 F			

sur le noyau aromatique ou sur le méthyle. Afin de mettre en évidence l'influence du cation M^+ et de sa solvatation, nous avons comparé d'une part les spectres de dérivés α lithiés et potassés solvatés (huile), ceux des dérivés lithiés anhydres (poudres) et solvatés (huiles). Les attributions étant portées dans les Tableaux 1 à 3, nous ne discuterons ci-après que les points les plus caractéristiques des spectres de ces carbanions.

$C_6H_5SOCH_2M$ (Tableau 1, Fig. 2 et 3)

Les bandes d'absorption du noyau aromatique dans le carbanion et dans le composé parent ont des nombres d'onde très voisins et peuvent être facilement attribuées. Même les modes couplés "a" et "e" du noyau aromatique qui

C ₆ H ₅ SOCD ₂ K IR	C ₆ H ₅ SOCD ₂ Li		C ₆ D ₅ SOCH ₃ IR	C ₆ D ₅ SOCD ₂ Li IR	Attributions
	IR	Raman			
	1594 m		1560 F	1560 F	ν_{8a}
1582 m	1580 m	1585	1545 m	1545 m	ν_{8b}
1468 m	1476 F		1379 m		ν_{19a}
1439 m	1441 F		1315 F	1315 F	ν_{19b}
			1414 m		$\delta_a(\text{CX}_3)$
			1398 F		$\delta'_s(\text{CX}_3)$
1305 f			1250 F		ν_{14}
			1295 m		$\delta_s(\text{CX}_3)$
1286 F	(1270)				ν_3
1173 f	(1169)		842 m		ν_{9a}
1156 F	1152 f		812 m		ν_{9b}
1091 m	1093 m	1082 m	1032 F	1032 m	"e"
1072 f	1068		863 F		ν_{15}
933	912	916 m	1065 F	945 TF	$\nu(\text{SO}) + \gamma(\text{CD}_2)$
894	881			842 TF	
1023	1025 m	1027 m	823 m		ν_{18a}
999 F	999 F	1003 F	960 m		ν_{12}
985 F					ν_5
			792 F		ν_{17a}
			954 F		$r_{\perp}(\text{CX}_3)$
			936 F		$r_{\parallel}(\text{CX}_3)$
					ν_{10b}
861	846 F		630 m		ν_{10a}
738 F	739 F	736 f	549 F	548 F	ν_{11}
691 F	692 F	686 F	658 m		ν_4
633 m	679 m				"d"
(836)	(815)	825 m	684 m	816 F	$\nu(\text{C}(7)\text{S})$
	612 m		589 F		ν_{6b}
(500)	521 m	528 m	438 m		"a"
			470 F		"c"
					ν_{16a}
			365 m		$\gamma(\text{SO})$
420 F			318 m		$\delta(\text{SO})$
		395 m			$\delta(\text{CSC})$
	(562)				$\nu(\text{O}\cdots\text{Li})^+, \nu(\text{C}\cdots\text{Li})^+$
	(475)				

mettent en jeu la vibration d'élongation $\nu(\text{C}(1)\text{S})$ ou de déformation $\delta(\text{C}(1)\text{S})$ ne sont pas fortement déplacés. Les changements d'intensité des modes "d" ou "a" sont dus au couplage avec des modes plus polaires comme $\nu(\text{C}(7)\text{S})$, $\nu(\text{SO})$ ou $\delta(\text{C}(7)\text{SO})$. les nouvelles bandes d'absorption sont attribuées sur la base de l'influence de la nature du cation et des effets isotopiques. Les deux bandes larges et intenses qui apparaissent entre 800 et 1000 cm^{-1} dépendent de la nature du cation (Li^+ , K^+) et sont sensibles aux substitutions isotopiques. Nous les attribuons aux modes $\nu(\text{C}(7)\text{S})$ et $\nu(\text{SO})$ probablement couplés.

Le mode "rocking" CH_2 qui pourrait être couplé à ces modes dans le plan $\text{C}(7)\text{SO}$ est habituellement observé à des nombres d'onde plus élevés (943 et 939 cm^{-1} dans l'éthylène [11], 1117 et 1083 cm^{-1} dans l' α -méthylstyrène et

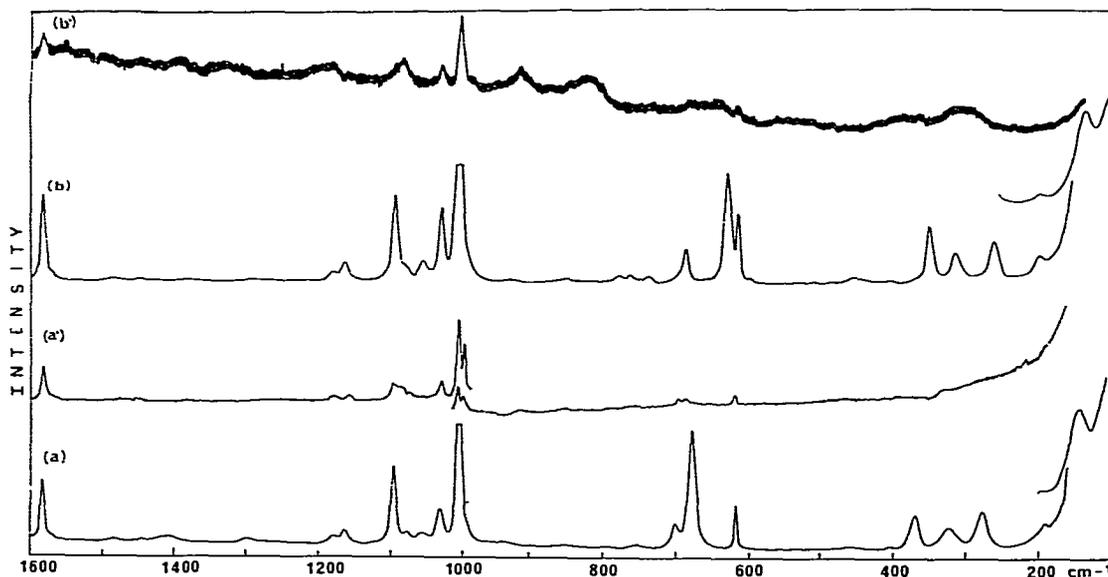


Fig. 3. Spectres Raman des sulfoxydes de départ: (a) $C_6H_5SOCH_3$, (b) $C_6H_5SOCD_3$ et de leurs carbanions lithiés (a'), (b').

le diphenyl-1,1 éthylène [12]. Il n'est pas observé dans le composé $C_6H_5SO-CH_2M$. Par contre, le mode rocking CD_2 attendu à des fréquences plus basses ($720, 780\text{ cm}^{-1}$ pour $D_2C=CD_2$ [11]) peut être lui aussi couplé aux modes $C(7)S$ et SO ce qui pourrait expliquer la présence de la troisième bande ou de l'épaule qui apparaît dans le spectre des carbanions $C_6H_5SOCD_2M$.

$C_6H_5SO_2CH_2M$ (Tableau 2, Fig. 4 et 5)

Comme dans le cas de $C_6H_5SOCH_2M$ il y a une grande analogie de fréquence pour les vibrations du noyau aromatique entre produit de départ et carbanion. Les fortes absorptions des modes $\nu_a(SO_2)$ et $\nu_s(SO_2)$ (partiellement couplés avec les modes benzéniques) sont déplacées de 1285 et 1148 cm^{-1} à 1211 et 1113 cm^{-1} , respectivement. Pour $C_6H_5SO_2CH_2Li$, la forte absorption à 896 cm^{-1} est attribuée à $\nu(C(7)S)$; elle est déplacée à 821 cm^{-1} dans $C_6H_5SO_2CD_2Li$ où elle est partiellement couplée aux modes "rocking" CD_2 et de déformation du groupe SO_2 .

$C_6H_5SCH_2M$ (Tableau 3, Fig. 6)

L'analogie entre produit de départ et carbanion pour les vibrations du noyau aromatique se retrouve également ici. Par contre, bien que nous ayons examiné plusieurs composés isotopiques: $C_6H_5SCH_2Li$, $C_6H_5SCD_2Li$, $C_6D_5SCH_2Li$, $C_6D_5SCD_2Li$, nous n'avons pas pu localiser précisément la vibration $\nu(C(7)S)$. En effet les deux nouvelles bandes d'absorption observées à 741 et 764 cm^{-1} pour $C_6D_5SCH_2Li$ sont attribuées respectivement à une bande de combinaison ($420+322$) et à la vibration ν_{10b} . Pour le composé $C_6H_5SCD_2Li$ la nouvelle bande à 766 cm^{-1} pourrait être due au mode $\nu(C(7)S)$ couplé au mode $\nu(CD_2)$.

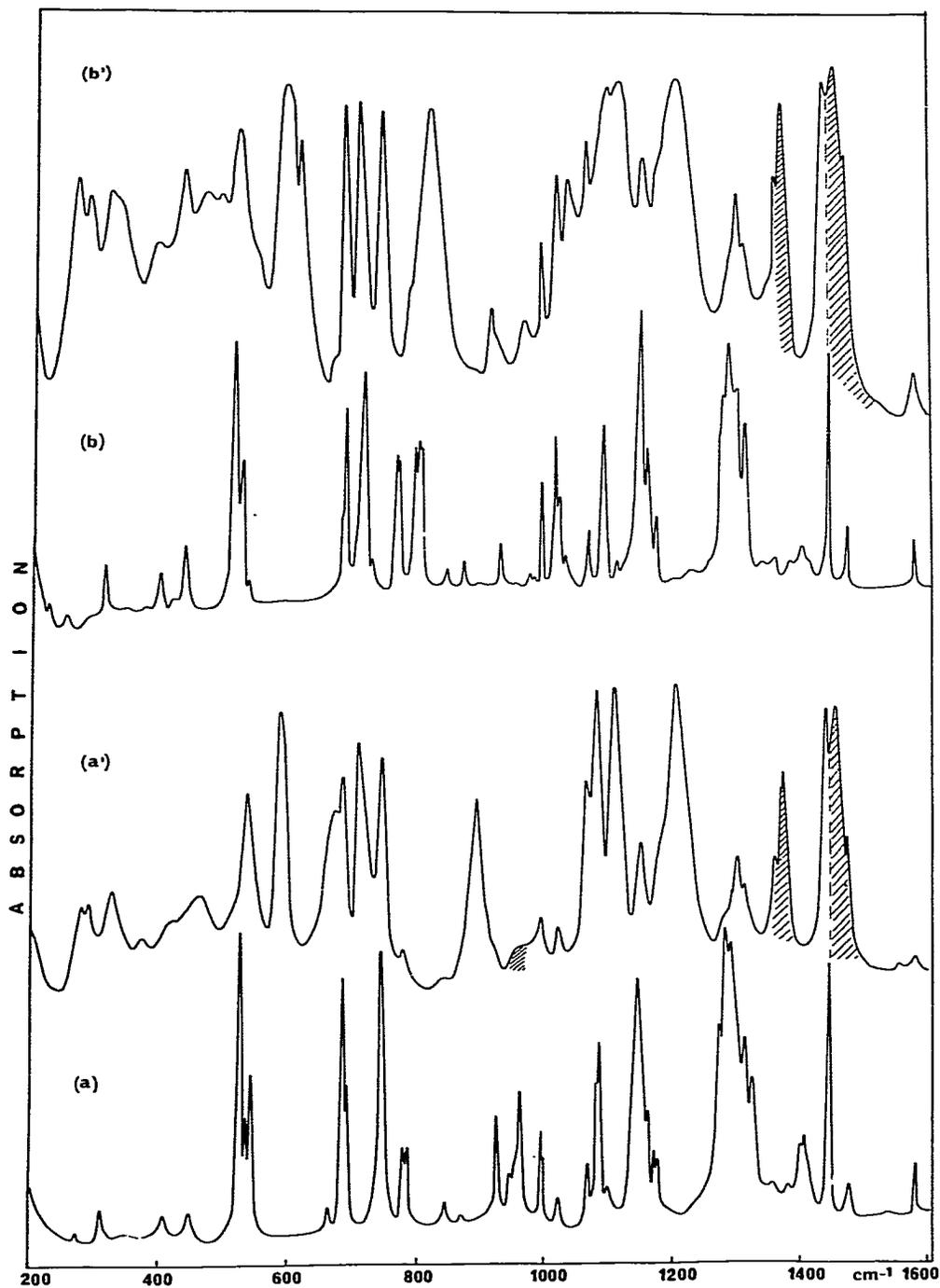


Fig. 4. Spectres infra-rouge des sulfones de départ: (a) $C_6H_5SO_2CH_3$, (b) $C_6H_5SO_2CD_3$ et de leurs carbanions lithiés (a') et (b') en dispersion dans le Nujol (bandes hachurées).

TABLE 2
 NOMBRE D'ONDES ET ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATIONS FONDAMENTALES DES CARBANIONS $C_6H_5SO_2CH_2Li$ ET $C_6H_5SO_2CD_2Li$;
 COMPARAISON AVEC LES COMPOSES DE DEPART

$C_6H_5SO_2CH_3$ IR	$C_6H_5SO_2CH_2Li$		$C_6H_5SO_2CD_2Li$ IR	$C_6D_5SO_2CH_3$ IR	$C_6D_5SO_2CH_2Li$ IR	Attributions
	IR	Raman				
1585 m	1583 F	1585 F	1583 m	1547 m		ν_{8a}
1479 F		1480 m				ν_{8b}
1448 F	1440 F	1448 F		1326 F	1315 F	ν_{19a}
1410 m				1408 m		ν_{19b}
1405 m				1414 m		$\delta_a(CX_3)$
1325 m		1085 F		1322 f		$\delta_s(CX_3)$
	1316 F	1304 m		(1276)		ν_{14}
1315 m	1306 m	1315 m	1317 f			
1293 F	(1290)	1292 F	1306 m	1012 m		ν_3
1285 F	1284 F		(1290)	1295 F		
1275 m	1211 F	1275 m	1210 F	1300 F	1210 F	$\nu_4(SO_2)$
1180 m		1180 m		843 m		ν_{9a}
1176 m		1177 m				
1148 F	1113 F	1114 F	1118,5 F	1142 F	1115 F	$\nu_5(SO_2)$
	1152 m	1157 m		1130 F		
1090 F	1086 F	1093 F	1157 m			ν_{9b}
(1084)		(1090)	1101 F			"e"
1072 F	1068,5 m	1071 m	(1085)	1049 m	1060 F	
	1024 F	1025 F	1069 m	867 F		ν_{15}
1023 F		806 m	1022 m			ν_{18a}
		778 m	1025 m			$\tau_1(CX_3)$

1000 m	997.5 F	1000 F	998 m	997 m	956 F	ν_{12}
967 m				972 f	953 F	ν_5
(960)					826 F	$r_L(CX_3)$
952 m					967 m	ν_{17a}
849 f	(916)	843 F	849 f	916 f	666 m	ν_{10b}
794 m	846 f				637 F	ν_{10a}
785 m	898 F	892 m		821 F	785 m	$\nu(C(7)S)$
750 F	748 F		718 F	744 F	531.5 F	ν_{11}
697 m	689 F		769 m	688 F	753 m	ν_4
689 F	712 F	708 m	774 m	709 F		"d"
(683)			689 F			ν_{6b}
547 m		614 m	683 F		606 m	$\omega(SO_2)$
539 m	672 m		527 m	616 m		"a" ou $\gamma(C(1)S)$
529 F	539 m		514 F	520 m	425 m	$\delta(SO_2)$
449 m	590 F		438 m	594 F	550 m	$\delta_2(CSO)$
410 m	395 m		398 m	374 F	399 m	ν_{16a}
						$\delta_1(CSO)$
316 m	326 m		314 m	324 m		"c"
(313)				(328)	300 m	$\delta(CSC)$
272 F	290			290	260 F	"b" ou $\delta(C(1)S)$
	278			272		$\nu(O\cdots Li^+)$
	465 m		256 F	494 m		$\nu(C\cdots Li^+)$
	418 m			470 m		
	374 m			438 m		
				395 m		

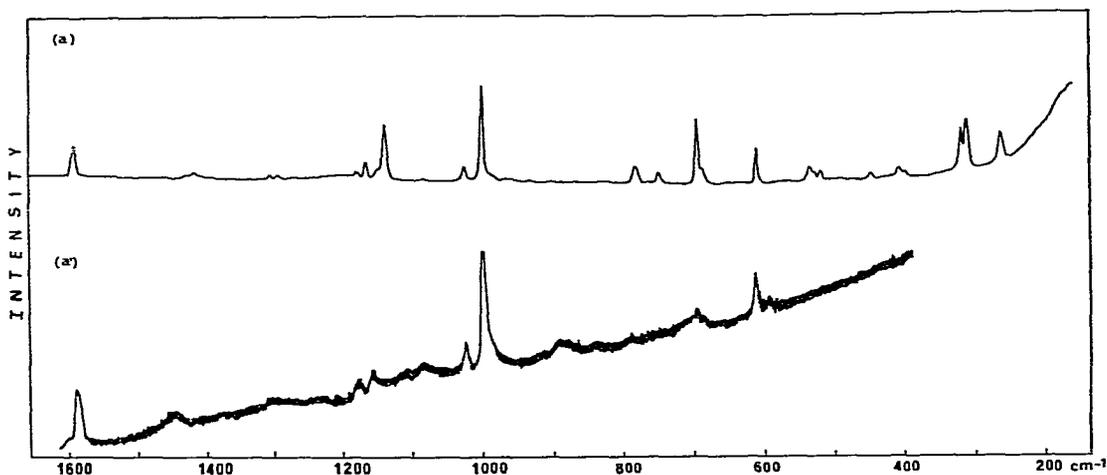


Fig. 5. Spectres Raman de la sulfone $C_6H_5SO_2CH_3$ (a) et de son carbanion lithié (a').

Vibrations cation-anion et cation-solvant

Dans le but de déterminer les vibrations dues aux interactions cation-anion et cation-solvant, nous avons analysé les spectres de basses fréquences de $LiClO_4/THF$, CH_3Li/THF et $CH_3Li/C_6H_5SCH_3$ (Fig. 7, Tableau 4).

Le méthyllithium monomère dans une matrice d'argon [13] présente deux absorptions à 410 et 518 cm^{-1} voisines de celles obtenues pour le solide pur, 446 et 517 cm^{-1} [14]. Ces deux bandes ont été attribuées aux modes $\nu(C-Li)$ et $\delta(Li-C-H)$. Dans le spectre du méthyllithium en solution dans le THF, on retrouve ces deux mêmes absorptions à 438 et 538 cm^{-1} , mais la bande à 438 cm^{-1} devient très intense. Cette augmentation d'intensité provient de la vibration $\nu(O \cdots Li)$ due à l'interaction ion-solvant. (Pour une solution de $LiClO_4$ dans le THF, on observe ces vibrations ion-solvant à 405 et 471 cm^{-1}). La modification du solvant complexant et donc de l'interaction ion-ligand perturbe également les modes $\nu(C-Li)$ et $\delta(Li-C-H)$ comme le montre l'addition de $C_6H_5SCH_3$ au méthyllithium dans le THF*; ce mélange présente deux bandes à 490 et 360 cm^{-1} (Fig. 7) elles sont attribuées aux vibrations couplées $\nu(C-Li)$ et $\nu(S \cdots Li)$.

Le spectre basse fréquence de $C_6H_5SCH_2Li$ en solution dans le THF présente cinq bandes en dessous de 600 cm^{-1} ; parmi celles-ci, deux (591 et 376 cm^{-1}) sont attribuables aux vibrations cation-solvant et cation-anion. La solvation du cation par le THF est mise en évidence par le déplacement de la bande $\nu(CO)$ du THF de 910 à 895 cm^{-1} (Fig. 6). La bande très large et intense à 376 cm^{-1} correspondrait à $\nu(O \cdots Li^+)$ et $\nu(S \cdots Li^+)$. Pour $C_6H_5SOCH_2Li$ les deux absorptions intenses et larges à 524 et 480 cm^{-1} disparaissent dans le sel potassique. Elles sont attribuées respectivement à $\nu(C \cdots Li^+)$ et $\nu(O \cdots Li^+)$. L'intensité de la bande à 480 cm^{-1} augmente en présence de THF ce qui prouve que les vibra-

* La réaction de formation du carbanion est très lente à température ambiante, on peut donc observer le spectre du complexe $CH_3Li, C_6H_5SCH_3$.

TABLEAU 3. NOMBRE D'ONDES ET ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATIONS FONDAMENTALES DES CARBANIONS LITHIÉS DU METHYL PHENYL SULFURE; COMPARAISON AVEC LES COMPOSES DE DEPART

	$C_6H_5SCH_3$ IR	$C_6H_5SCH_2Li$ IR	$C_6H_5SCD_2Li$ IR	$C_6H_5SCH_3$ IR	$C_6D_5SCH_2Li$ IR	$C_6D_5SCD_2Li$ IR	$C_6D_5SCD_3$ IR	$C_6D_5SCD_2Li$ IR
ν_{8a}	1582 F	1578 F	1590 m	1546 F	1542 F	1548 F	1548 F	1589 F
ν_{8b}	1480 F	1470 F	1480 F	1365 m	1392 F	(1365)	(1365)	1362 F
ν_{19a}	1440 F	1432 F	1438 F	1342 F	1338 F	1341 F	1341 F	1333 F
ν_{19b}	(1432)					1028 m	1028 m	
$\delta_s(CX_3)$			1045 m			(1056)	(1056)	
$\delta_a(CX_3)$	1377 m		1008 F	1313 m		1009 F	1009 F	
$\delta_s(CX_3)$	1300 F		1300 F	1275 m	1260 F	1276 m	1276 m	1250 m
ν_{14}	1271 TF		1271 TF	1016 F				
ν_3	1184.5 F		1183 F	840 F				
ν_{9a}	1156 F	1148 F	1155 F		814 m			814 m
ν_{9b}	1090 F	1085 F	1092 F	1048 F	1041 F	1044 F	1044 F	
"e"	(1064)	(1064)	1075 m	872 lf	(868)			(856)
ν_{15}	1026 F	1022 F	1025 m	956 m	838 m	824 m	824 m	(836)
ν_{18a}	998 F	995 m	998 F	824 m		956 F	956 F	951 m
ν_1				967 m		840 F	840 F	
ν_5	967 m		709 m	956 m		(721)	(721)	
$\nu_{11}(CX_3)$	957 m							
$\nu_{11}(CX_3)$								
ν_{17a}	893 TF		893 F	752 F	764 m			
ν_{10b}	833 TF	(846)		621 m	622 m			
ν_{10a}	738 F	736 F	735 F	544 F	544 F	621 m	621 m	
ν_{11}				766 m		544 F	544 F	544 F
$r(CD_2)^*$				632 m				
$\nu(C(7)S)$								
$\nu(C(7)S)$								
ν_4	691 F	694 F	689 F	725 F		688 F	688 F	
"d"		691 F	665 F	662 F	664 F	661 F	661 F	664 F
ν_{6b}	618 F		616 F	590 lf		650 m	650 m	
"a"	476 F	478 F	475 F	420 F	417 F	417 F	417 F	416 F
"c"		421 F		(402)		(403)	(403)	
ν_{16a}	329 F							
"b"	212 F							
$\delta(CSC)$								
$\nu(C(7)\cdots Li^*)$		595 m	561 m		(540)			(570)
		(496)						
$\nu(O\cdots Li^*)$		376 F	380 m		(420)			368 m
		286 F	286 m		273			276 F

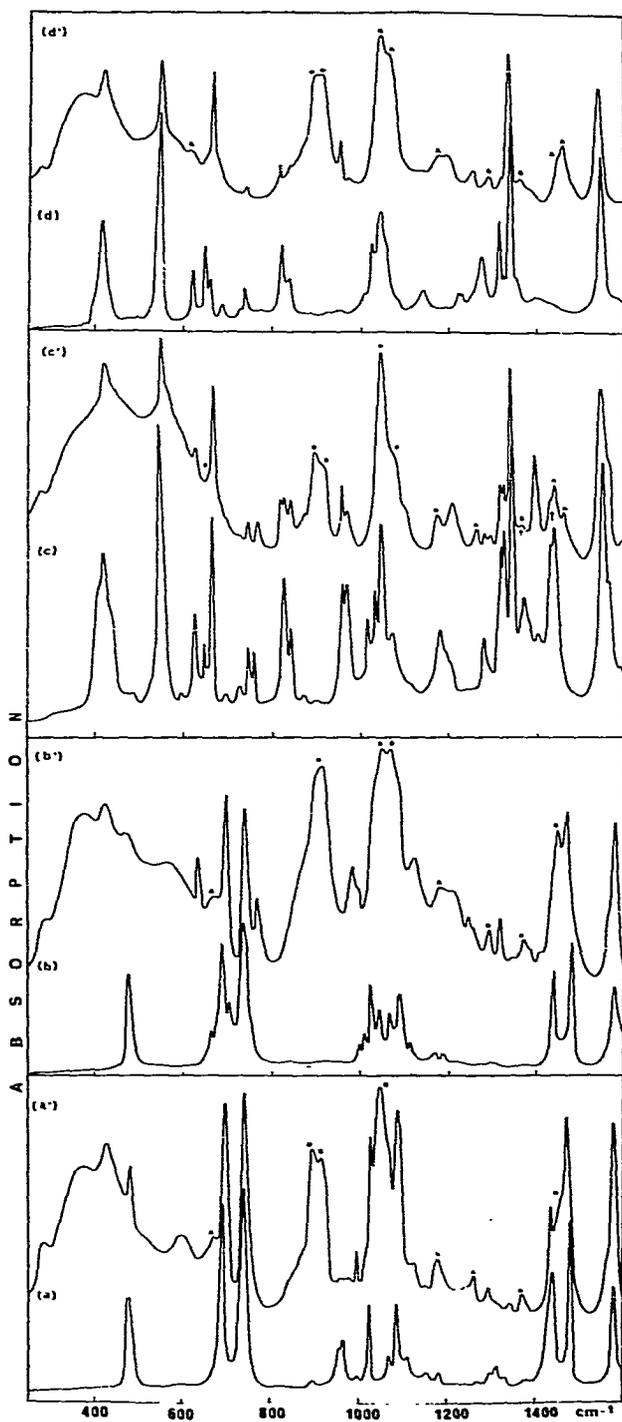


Fig. 6. Spectres infra-rouges des sulfures: (a) $C_6H_5SCH_3$, (b) $C_6H_5SCD_3$, (c) $C_6D_5SCH_3$ et (d) $C_6D_5SCD_3$ et de leurs carbanions lithiés (a' à d'). ↑ indique une absorption ou une contribution à l'absorption du produit de départ; * indique une absorption du THF de solvataion.

TABLEAU 4

COMPARAISON DES VIBRATIONS ION-ION ET ION-SOLVANT DE COMPOSES ORGANOLITHIÉS ET DE QUELQUES SELS DE LITHIUM

Composés	Bandes infra-rouge observées			Réf.
$\text{CF}_3\text{COOLi/THF}$	373 F	461 F	510 F	19
$\text{ClO}_4\text{Li/THF}$	405 F	471 F		19
CH_3Li Monomère isolé en matrice	410 F	558 F		15
CH_3Li solide	446 F	517 F		16
$\text{CH}_3\text{Li/THF}$	(280)	438 F	518 F (648)	
$\text{CH}_3\text{Li/C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3/\text{THF}$	360 F	490 F		Ce travail
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{Li/THF}$	286	376 F	596 F	

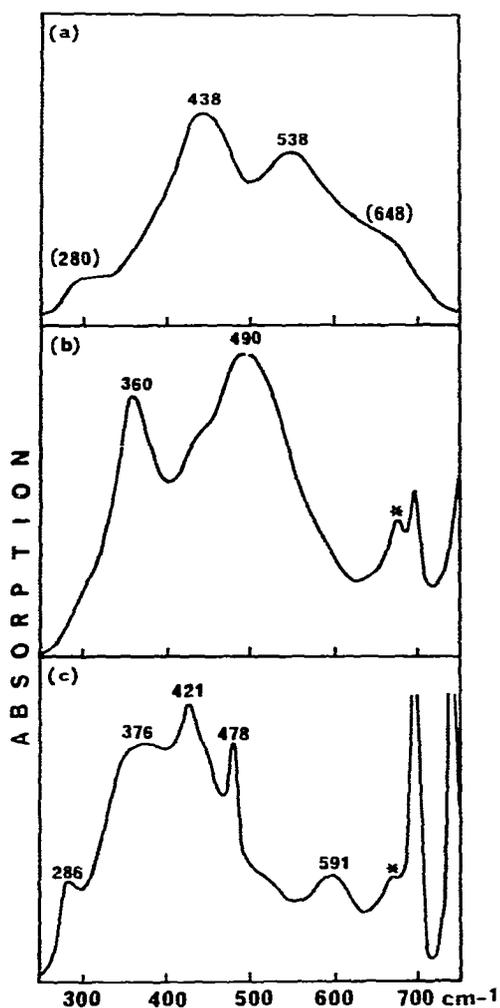


Fig. 7. Spectres d'absorption infra-rouge de solutions dans le THF (a) CH_3Li , (b) $\text{CH}_3\text{Li} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$ avant réaction et (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{Li}$. * indique une absorption du solvant (THF).

tions cation—solvant contribuent également à cette absorption. Pour $C_6H_5SO_2-CH_2Li$, les deux absorptions à 500 et 370 cm^{-1} (Fig. 4) sont attribuées par suite de l'absence de solvant aux vibrations couplées $\nu(C \cdots Li^+)$ et $\nu(O \cdots Li^+)$ de la paire d'ions.

Calcul des constantes de force des liaisons autour du soufre

Afin de permettre la comparaison des différents carbanions, bien que nous n'en connaissions pas la géométrie exacte, nous avons effectué un calcul approché de l'évolution des constantes de force des liaisons autour du soufre quand on passe du composé de départ au carbanion. Nous avons supposé pour cela que la géométrie du carbanion reste proche de celle du composé de départ, au moins pour les angles de valence autour du soufre [15]. Nous avons également supposé que, pour les carbanions hydrogénés, les vibrations de déformation des angles SCH du groupement S—CH₂ ne sont pas couplées avec celles du squelette; l'analyse des spectres des composés deutériés confirme cette hypothèse. Nous avons alors, dans un calcul simplifié des vibrations de squelette, ajusté les constantes de force des liaisons SO et CS en utilisant le champ de force des composés de départ [10], mais, sans tenir compte des constantes de force mettant en jeu les hydrogènes du groupement méthyle. Le calcul a été effectué en utilisant les mêmes coordonnées [10]. Les résultats, pour les modes les plus perturbés dans les carbanions, sont résumés dans les Tableaux 6 et 7 où les distributions d'énergie potentielle ont également été reportées. On remarque que pour les carbanions $C_6H_5SOCH_2M$ les modes $\nu(SO)$ et $\nu(C(7)S)$ sont fortement couplés. En l'absence de dérivés isotopiques des atomes C, S, O, on obtient plusieurs jeux de constantes de force. Ils donnent néanmoins des répartitions d'énergie potentielle fortement différentes (Tableau 6). En considérant la quasi égalité des deux bandes larges et intenses observées pour ces carbanions, nous donnons une préférence au jeu de valeurs qui donne le plus fort mélange des deux modes en supposant une égale polarité des liaisons SO et CS (Tableau 7). Il faut noter que les différences trouvées entre les jeux de constantes de force $F \nu(CS)$ et $F \nu(SO)$ ($\pm 3\%$) sont négligeables comparées à celles entraînées par la métallation. De plus, lorsque l'on considère l'influence du cation (Tableau 7) on constate une perturbation symétrique des constantes de force $F \nu(SO)$ et $F \nu(CS)$; celles-ci sont toutes deux abaissées de 0,2 mdyne \AA^{-1} ou $10^{-2} N m^{-1}$ lorsque l'on passe de K^+ à Li^+ . Une telle perturbation symétrique a déjà été observée dans les acétates quand on remplace un cation peu polarisant comme K^+ par un cation fortement polarisant comme Li^+ [6,7].

TABLEAU 5

CONSTANTES DE COUPLAGE ET ENERGIE LIBRE D'ACTIVATION DES CARBANIONS $C_6H_5S-OCH_2M$ EN SOLUTION DANS LE THF

	$^1J(^{13}C-H)$ (Hz) [3]	J_{AB} (Hz)	T_c (°C)	k_c (s ⁻¹)	ΔG_c^\ddagger (kcal mol ⁻¹)
Ph-SOCH ₂ Li	155.5	2.2	-5	128	13.6
Ph-SOCH ₂ K	157	2	-47.5	209.7	10.7
Ph-SOCH ₂ K + cryptant[2.2.2]	146		-66	106.4	10.7

TABLEAU 6

CONSTANTE DE FORCE ET DISTRIBUTION DE L'ENERGIE POTENTIELLE (PED) DES MODES DE VIBRATION LES PLUS CARACTERISTIQUES DES CARBANIONS $C_6H_5SOCH_2M$ ET $C_6H_5SO_2CH_2M$ (M = Li ou K)

Composés	Constantes de force ^a	$\nu_{calc.}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{obs.}$ (cm ⁻¹)	PED ^b
$C_6H_5SOCH_2K$	$F \nu(SO)$ 4.700	932	934	41 $F \nu(SO)$, 53 $F \nu(C(7)S)$
	$F \nu(C(7)S)$ 4.400	854	854	46 $F \nu(SO)$, 46 $F \nu(C(7)S)$
	$F \nu(SO)$ 4.600	934	934	31 $F \nu(SO)$, 64 $F \nu(C(7)S)$
	$F \nu(C(7)S)$ 4.500	853	853	56 $F \nu(SO)$, 34 $F \nu(C(7)S)$
$C_6H_5SOCH_2Li$	$F \nu(SO)$ 4.300	918	911	22 $F \nu(SO)$, 70 $F \nu(C(7)S)$
	$F \nu(C(7)S)$ 4.400	832	839	64 $F \nu(SO)$, 26 $F \nu(C(7)S)$
	$F \nu(SO)$ 4.400	921	911	27 $F \nu(SO)$, 67 $F \nu(C(7)S)$
	$F \nu(C(7)S)$ 4.400	839	839	59 $F \nu(SO)$, 30 $F \nu(C(7)S)$
	$F \nu(SO)$ 4.500	912	911	40 $F \nu(SO)$, 48 $F \nu(C(7)S)$
	$F \nu(C(7)S)$ 4.200	836	839	45 $F \nu(SO)$, 48 $F \nu(C(7)S)$
$C_6H_5SO_2CH_2Li$	$F \nu(SO)$ 7.738	1211	1211	90 $F \nu_a(SO_2)$
	$F \nu_{SO\nu SO}$ 0.038	1111	1113	33 $F \nu_s(SO_2)$, 26 $F \nu(CC)$, 17 $F \nu(C(1)S)$...
	$F \nu(C(7)S)$ 4.400	1074	1086	39 $F \nu_s(SO_2)$, 10 $F \nu(C(7)S)$, 5 $F \nu(C(1)S)$...
	$F \nu(C(1)S)$ 3.200	904	(916)	30 $F \nu(C(7)S)$, 46 $\gamma(CH)$, 9 $\nu_s(SO_2)$...
		892	896	37 $F \nu(C(7)S)$, 45 $\gamma(CH)$...

^a Les constantes de force sont données en mdyne Å⁻¹ ou 10⁻² N cm⁻¹. ^b Valeurs de $(LiK)^2 F_{ii}(\lambda_K)^{-1}$ plus grandes que 5%.

Spectres de RMN ¹H de $C_6H_5SOCH_2M$

Ces carbanions sont configurationnellement stables à basse température comme le montre l'apparition d'un système AB pour les deux protons inéquivalents du méthylène. Leurs températures de coalescence ont été mesurées dans différentes conditions et sont reportées dans le Tableau 5 ainsi que les valeurs des constantes de couplage $^2J_{AB}$ et $^1J(^{13}C-H)$ déterminées dans les mêmes conditions.

III. Discussion

Les mesures effectuées par Bordwell et coll. [18] montrent qu'il existe une différence de pK de 2.1 u entre $CH_3SO_2CH_3$ et $C_6H_5SO_2CH_3$, 3.1 u entre $C_6H_5SO_2CH_2SCH_3$ et $C_6H_5SO_2CH_2SC_6H_5$ et 3.5 u entre $C_6H_5CH_2SOCH_3$ et $C_6H_5CH_2SOC_6H_5$. Une délocalisation de la charge d'un substituant dans le noyau aromatique s'accompagne généralement d'un déplacement du nombre d'onde des différents modes d'élongation et de déformation du noyau benzénique. Les faibles perturbations spectrales de la partie aromatique des trois types de carbanions montrent qu'il n'y a pas de délocalisation appréciable dans le noyau aromatique. Ces résultats sont en accord avec les observations faites en RMN ¹³C [3] sur le déplacement chimique du carbone *para* pour $C_6H_5SOCH_2Li$.

Pour les sulfoxydes, les perturbations électroniques dues à la création du centre anionique restent limitées au groupement C(7)—S—O. Par rapport au produit de départ, il y a une augmentation de 1.4 mdyne/Å de $F \nu(C(7)S)$ et

TABLEAU 7
 CONSTANTE DE FORCE DES LIAISONS CS ET SO; PERTURBATIONS DUES A LA METALLATION

$\Delta = F$ carbanion $-F$ comp. départ
 Les constantes de force sont données en mdynes \AA^{-1} ou 10^{-2} N cm^{-1} .

CH_3SOCH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{K}$	Δ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCl}_2\text{Li}$	Δ
$F \nu(\text{SO})$ 6.180	$F \nu(\text{SO})$ 6.180	$F \nu(\text{SO})$ 4.700	-1.480	$F \nu(\text{SO})$ 4.500	-1.680
$F \nu(\text{C}(7)\text{S})$ 2.870	$F \nu(\text{C}(7)\text{S})$ 2.720	$F \nu(\text{C}(7)\text{S})$ 4.400	+1.680	$F \nu(\text{C}(7)\text{S})$ 4.200	+1.48
$F \nu(\text{C}(1)\text{S})$ 2.870	$F \nu(\text{C}(1)\text{S})$ 3.276	$F \nu(\text{C}(1)\text{S})$ 3.276	0	$F \nu(\text{C}(1)\text{S})$ 3.276	0
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_3$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Li}$	
$F \nu(\text{SO})$ 8.410	$F \nu(\text{SO})$ 8.662			$F \nu(\text{SO})$ 7.738	-0.930
$F \nu(\text{SO})\nu(\text{SO})$ -0.065	$F \nu(\text{SO})\nu(\text{SO})$ -0.065			$F \nu(\text{SO})\nu(\text{SO})$ 0.038	+0.103
$F \nu(\text{C}(7)\text{S})$ 3.130	$F \nu(\text{C}(7)\text{S})$ 3.230			$F \nu(\text{C}(7)\text{S})$ 4.400	+1.170
$F \nu(\text{C}(1)\text{S})$ 3.130	$F \nu(\text{C}(1)\text{S})$ 3.476			$F \nu(\text{C}(1)\text{S})$ 3.200	-0.276

une diminution de 1.6 mdyne/Å de $F \nu(\text{SO})$ (Tableaux 6 et 7). Cette variation conduit à la quasi égalisation de constantes de force des liaisons S—O et C(7)—S. Il y a augmentation de la population d'échange pour la liaison C(7)—S et diminution de la population d'échange pour la liaison S—O.

Toute interprétation théorique, que ce soit en termes de rétrodonation $p_\pi-d_\pi$ ou en termes d'interaction HOMO-LUMO, devrait rendre compte de cette donnée expérimentale.

On peut penser que la variation de la population d'échange observée doit entraîner une augmentation de charge sur l'oxygène favorisant son interaction avec le contre-ion métallique. Ceci indique que la structure chelatée est due à la formation d'un anion ambident (Fig. 8a) plutôt qu'à une solvataion intramoléculaire du lithium par la liaison S—O.

La double interaction oxygène—lithium et carbone—lithium est confirmée par la présence à basse fréquence des bandes des modes d'élongation $\nu(\text{C}\cdots\text{Li}^+)$ et $\nu(\text{O}\cdots\text{Li}^+)$ dans le spectre $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{Li}$ à l'état de poudre. En présence de THF la bande $\nu(\text{O}\cdots\text{Li}^+)$ augmente en intensité montrant ainsi que les vibrations $\nu(\text{O}\cdots\text{Li}^+)$ dues aux molécules de solvant participent à cette absorption. Cette solvataion du cation Li^+ par le THF perturbe peu l'interaction anion—cation [19,20].

Le passage du lithium au potassium produit une perturbation symétrique de $F \nu(\text{SO})$ et $F \nu(\text{C}(7)\text{S})$. Les deux constantes de force sont abaissées de 0.2 mdyne Å⁻¹, ce qui a déjà été observé dans les paires d'ions du trifluoroacétate [19,20]. Cette perturbation est attribuée au plus faible pouvoir polarisant du cation K^+ .

Pour les carbanions en α de sulfones, nous observons qualitativement le même phénomène que pour les sulfoxydes. Il y a diminution de la constante de force de la liaison SO de 1.17 mdyne Å⁻¹ et une augmentation de 0.93 mdyne Å⁻¹ de celle de la liaison C(7)—S, en accord avec le raccourcissement de la liaison C—S de 0.13 Å observé par diffraction des Rayons X sur $(\text{Me SO}_2)_3\text{C}^-$, NH_4^+ [21]. Par contre les Rayons X ne révèlent pas d'allongement des liaisons S—O. Ceci n'est pas très surprenant si on considère que dans ce composé, le contre ion a un faible pouvoir polarisant et qu'il interagit avec trois groupes sulfones.

La variation de la densité électronique dans la liaison S—O, exprimée par la diminution de sa constante de force, traduit une délocalisation de la charge du carbanion sur les deux oxygènes, formant ainsi un anion tridentate (Fig. 8b).

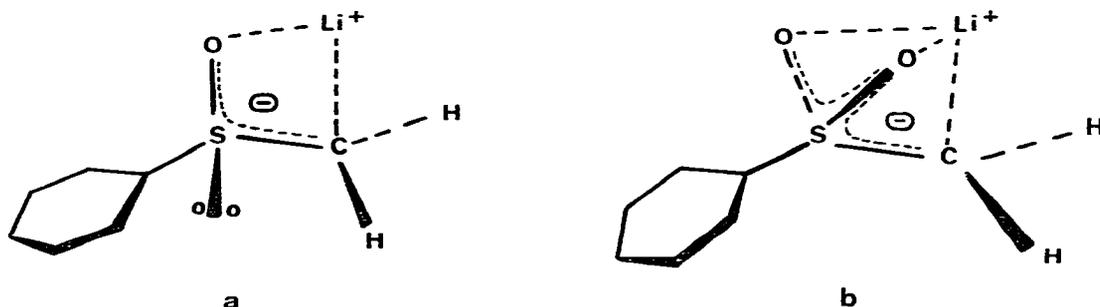


Fig. 8. Structure des carbanions (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{Li}$ et (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Li}$.

Le calcul montre que les déplacements de fréquence observés pour les modes $\nu_a(\text{SO}_2)$ et $\nu_s(\text{SO}_2)$, bien que ceux-ci ne soient pas purs (Tableau 5), sont compatibles avec une interaction symétrique des deux oxygènes du groupement SO_2 .

Les carbanions en α de sulfure ont un comportement très différent de celui des carbanions en α de sulfone ou de sulfoxyde et il n'a pas été possible de localiser la vibration $\nu(\text{C}(7)\text{—S})^*$. La variation de la polarité de la liaison $\text{C}(7)\text{—S}$ due à la création du centre anionique est probablement à l'origine de l'augmentation d'intensité de l'absorption infrarouge due au mode "c" à 420 cm^{-1} qui possède un fort caractère $\nu(\text{C}(1)\text{S})$. La spectroscopie infrarouge révèle l'existence d'interactions entre le lithium et les atomes $\text{C}(7)$, S et l'oxygène du solvant.

Dans le cas des carbanions en α de sulfoxydes, l'asymétrie du soufre permet d'étudier par RMN ^1H la stabilité configurationnelle du centre anionique. Le groupe méthylène de $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{Li}$ apparaît sous forme d'un système AB à basse température dont la valeur, $J_{\text{AB}}\ 2\text{ Hz}$ est tout à fait compatible avec la configuration plane que nous avons postulée. A basse température, l'inversion du centre anionique de $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{M}$ est très lente. Ceci avait déjà été observé dans le cas d'un carbanion de sulfoxyde benzylique [22]. Le remplacement du lithium par le potassium provoque une diminution de 2.9 kcal mol^{-1} de l'enthalpie libre d'activation ΔG_c^\ddagger . Par contre, elle est peu perturbée, contrairement à ce qu'on attendait, par l'addition de cryptant [2.2.2] à $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{K}$. L'origine de ces variations est complexe. Tout d'abord, l'état d'agrégation peut influencer la mesure de la barrière d'interconversion. Ce problème difficile a été étudié par Fraenkel et al. [23] dans le cas de l'énantiomère (*R*) et du racémique (*RS*) du méthyl-2 butyllithium: l'inversion du centre anionique et l'échange interagregats ne sont pas corrélés et l'inversion prend place à l'intérieur des agregats. Nous postulons qu'il en est de même dans le cas des carbanions en α de sulfoxyde. Mais d'autre part, le processus d'interconversion implique le passage par des étapes de dissociation et recombinaison et la question est alors de savoir sur quel type de paires d'ions elle se fait (paires lâches—paires serrées). Nous considérons que la valeur de $10.5\text{ kcal mol}^{-1}$ observée pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{K} + \text{cryptant [2.2.2]}$ correspond à l'énergie d'interconversion de paires d'ions lâches. Si ces espèces sont sur le chemin de celle des paires serrées ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{K}$) et compte tenu de la similarité des valeurs des ΔG_c^\ddagger pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{K} + \text{cryptant [2.2.2]}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{K}$, nous devrions observer autant de paires d'ions lâches que de paires serrées pour l'équilibre de $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{K}$ en solution dans le THF. Ceci est contraire à l'expérience [3]. La mesure de ΔG_c^\ddagger à la température de coalescence doit donc représenter l'interconversion du centre anionique dans l'unité chélatée. La variation de 2.9 kcal mol^{-1} de ΔG_c^\ddagger quand on passe du lithium au potassium reflèterait la variation de la force de l'interaction cation-anion. Nous pensons que l'absence de variation lors de la complexation du potassium par le cryptant [2.2.2] est fortuite puisque nous avons montré que la "cryptation" s'accompagne d'une rehybridation partielle du centre anionique révélée par la diminution de $^1J(^{13}\text{C}\text{—H})$ [3]. Pour des raisons de fenêtres spectrales, nous n'avons pas pu étudier l'évolution de la vibration $\nu(\text{C}(7)\text{—S})$ par spectroscopie infra-rouge de l'espèce $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{K} + \text{cryptant [2.2.2]}$.

* Dans ce cas, le spectre Raman n'a pu être enregistré, le sulfure α lithié se décomposant.

IV. Conclusion

L'étude par spectroscopie IR apporte des données nouvelles concernant les liaisons C—S et S—O des carbanions en α de sulfones et sulfoxydes: le raccourcissement des liaisons C—S et l'allongement des liaisons S—O reflétés par la variation de leurs constantes de force, sont des données importantes qui devraient permettre, après réexamen par les calculs théoriques, de mieux comprendre le mode de délocalisation des carbanions.

Des vibrations ($C \cdots Li^+$) et ($O \cdots Li^+$) ont été mises en évidence dans les α -lithio sulfoxydes et sulfones. Ces données prouvent l'existence de paires d'ions de contact dans lesquelles un anion bidentate ou tridentate assure la chelation avec le cation. Cette structure justifie le schéma d'attaque par un électrophile, proposé [8,9] pour expliquer la stéréosélectivité de l'alkylation en α des sulfoxydes. L'influence du contre-ion sur les vibrations C—S et S—O prouve qu'il joue un rôle dans la distribution de charge. L'étude par RMN 1H à basse température de $C_6H_5SOCH_2M$ montre l'inéquivalence des deux protons du méthylène. La constante de couplage observée confirme la structure plane du centre anionique. L'influence du cation sur la valeur de l'enthalpie libre d'activation pour l'interconversion des deux hydrogènes indique que l'interaction cation—anion participe à la stabilité configurationnelle des paires d'ions serrées. Cependant en l'absence de cette interaction (espèce cryptée) une barrière "intrinsèque" du même ordre de grandeur est observée.

La RMN indique que dans le sulfure lithié, le centre anionique possède un caractère sp^3 beaucoup plus marqué que dans les sulfoxydes et sulfones correspondants. Il eut été intéressant d'examiner l'influence de cette différence d'hybridation sur la nature de la liaison C—S. Malheureusement, la vibration $\nu(C(7)—S)$ n'a pu être observée. Ceci implique qu'elle soit faible et donc corresponde à une liaison peu polaire. Cependant, en l'absence de données sur sa constante de force, il est difficile d'en tirer des conclusions sur la distribution de la charge négative.

V. Partie expérimentale

Réactifs

Tous les solvants sont séchés par distillation en présence du radical anion formé par action du sodium sur la benzophenone. La pureté des bases utilisées pour la préparation des carbanions, phényllithium et méthyllithium a été déterminée comme indiqué dans un précédent mémoire [3]. Nous avons toujours travaillé avec des solutions d'alkyllithium contenant moins de 5% de sel minéraux et de lithine.

Préparation des échantillons

Le composé soufré, séché par entraînement azéotropique de l'eau par le benzène, est dissous dans l'éther ou le THF. Le ballon réactionnel est placé sous argon à $-78^\circ C$. A cette température, on introduit à la seringue la base C_6H_5Li ou CH_3Li en solution dans le THF ou l'éther et on laisse remonter la température lentement jusqu'à $25^\circ C$. Le solvant est alors éliminé par évaporation sous vide. Dans une boîte à gants remplie d'argon l'huile résiduelle ainsi obtenue est placée entre deux lames de ICs.

Pour le sulfoxyde lithié en solution dans le toluène nous avons repris l'huile résiduelle par du toluène sec. Le fait de garder l'éther de solvation nous permet d'obtenir une solution bien homogène. La désolvation de $C_6H_5SOCH_2Li$, éther nécessite un chauffage entre 30 et 40°C sous vide poussé pendant 3 à 4 heures.

Le carbanion potassé de $C_6H_5SOCH_3$ a été préparé à partir de l'hydrure de potassium, en solution dans le THF selon (3).

Enregistrement des spectres

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur des spectromètres Perkin—Elmer 225, 180 ou 457. La précision sur les nombres d'onde est de ± 2 à $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ pour les bandes ou les épaulements. Les spectres Raman ont été obtenus sur des échantillons à l'état de poudre en tubes scellés avec un spectromètre Coderg PHO. L'excitatrice est la raie à 647.1 nm d'un laser à Kr^+ Spectra Physics 164 avec une puissance de 300 mW.

Les spectres de RMN 1H ont été enregistrés sur un appareil CAMECA opérant à 250 MHz. Les échantillons sont préparés dans le THF- d_8 à la concentration de 0.5 M comme décrit précédemment [6]. La température a été mesurée avec un thermocouple préalablement calibré avec un échantillon de méthanol. La précision sur la température est de $\pm 2^\circ C$. Les constantes de vitesse k_c et les énergies libres d'activation ΔG_c^\ddagger ont été calculées à partir des paramètres RMN en utilisant les équations classiques. Nous estimons l'erreur sur ΔG_c^\ddagger à $\pm 0.2\text{ kcal mol}^{-1}$. Les constantes du couplage $^2J_{AB}$ ont été déterminées par double irradiation sans préciser leurs signes. Dans l'expérience avec le cryptant [2.2.2], l'erreur sur ΔG_c^\ddagger est plus grande ($\pm 0.4\text{ kcal mol}^{-1}$) à cause de l'élargissement des signaux provoqué par l'augmentation de la viscosité du milieu; $^2J_{AB}$ n'a pas pu être déterminé pour cette raison.

Remerciements

Nous remercions R. Lett pour la communication de ses résultats préliminaires sur la RMN à basse température de $C_6H_5SOCH_2Li$ et M. Bouquet pour la réalisation des premiers spectres infra-rouge des carbanions.

Bibliographie

- 1 E. Block, Reactions of organosulfur compounds (A series of Monographs). Organic Chemistry, Edited by A.T. Blomquist and H.H. Wasserman, Vol. 37, Ch. 2, Academic Press, New York, 1978.
- 2 G. Solladié, *Synthesis*, (1981) 185.
- 3 G. Chassaing et A. Marquet, *Tetrahedron*, 34 (1978) 1399.
- 4 (a) R. Lett et A. Marquet, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1579; (b) R. Lett, G. Chassaing et A. Marquet, *J. Organometal. Chem.*, 111 (1976) C17; (c) R. Lett et G. Chassaing, *Tetrahedron*, 34 (1978) 2705.
- 5 S. Wolfe, A. Rauk et I.G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1567; S. Wolfe, A. Rauk, L.M. Tel et I.G. Csizmadia, *Chem. Commun.*, (1970) 96; A. Rauk, S. Wolfe et I.G. Csizmadia, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 113.
- 6 J.M. Lehn et G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7498.
- 7 S. Bory et A. Marquet, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4155; S. Bory, R. Lett, B. Moreau et A. Marquet, *ibid.*, (1972) 4921.
- 8 G. Chassaing, R. Lett et A. Marquet, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 471.
- 9 J.F. Biellman et J.J. Vicens, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 467.
- 10 M. Bouquet, G. Chassaing, J. Corset, J. Favrot et J. Limouzi, *Spectrochim. Acta A*, 37 (1981) 727.
- 11 G. Herzberg in: *Infrared and Raman spectra of polyatomic*, Van Nostrand, Princeton, NJ, 1945.

- 12 A. Perrier-Datin et J.M. Lebas, *Chim. Phys.*, 76 (1979) 925.
- 13 L. Andrews et G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 2361; 47 (1967) 3637.
- 14 R. West et W. Glaze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3580.
- 15 L.G. Vorontsova, *Kristallografiya*, 10 (1965) 187; *Sov. Phys. Crystallography*, 10 (1965) 139;
R. Rozsondai, J.H. Moore, D.C. Gregory et I. Hargattai, *Acta Chim. Acad. Sci., Hung.*, 94 (1977) 321;
R. Rozsondai, J.H. Moore, D.C. Gregory et I. Hargattai, *J. Mol. Struct.*, 51 (1979) 69; S.C. Abrahams,
Acta Cryst., 10 (1957) 417.
- 16 D.E. Irish et M.H. Brooker (R.J.H. Clark et R.E. Hester (Réd.)), *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 2. Heyden, London, 1976, Chap. VI.
- 17 A. Regis, Thèse de Doctorat No. A010313 CNRS, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 1977.
- 18 W.S. Matthews, J.E. Bares, J.E. Bartness, F.G. Bordwell, F.J. Comforth, G.E. Drucker, Z. Margolin,
R.J. Mc Callum, G.J. Mc Collum et N.R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7006; A. Streit-
wieser, Jr., E. Juaristi et L.L. Nebenzahl, dans E. Buncl et T. Durst (Réd.), *Comprehensive carbanion
chemistry*, vol. 5, part A, Elsevier (1980) Ch. 7.
- 19 A. Regis et Corset, *Chem. Phys. Lett.*, 32 (1975) 462.
- 20 P. Bachelon, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1981.
- 21 P.H. Laur, dans A. Senning (Réd.), *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3, 235, Marcel
Dekker, New York, 1972.
- 22 H. Kloosterziel, *Chem. Commun.*, (1968) 1330.
- 23 G. Fraenkel, W.E. Beckenbaugh et P.P. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6878.