

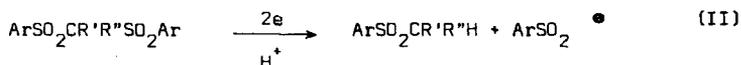
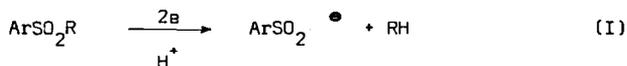
REACTION DE COUPURE DES DERIVES SULFONES A LA CATHODE DE MERCURE
ELECTROREDUCTION DES GEM-TRISULFONES

Par

Georges Jeminet, Jean-Gabriel Gourcy et Jacques Simonet
Université de Clermont-Ferrand. Ensemble Universitaire des Cézéaux. BP-45
63 - Aubière - France

(Received in France 6 June 1972; received in UK for publication 12 June 1972)

Au cours de précédents travaux, nous avons précisé le mécanisme de réduction électrochimique des alcoylarylsulfones (1) et des β-disulfones aromatiques (2). Il correspond à la coupure d'une liaison C(aliphatique)-soufre selon une réaction sélective :



La réduction (II) s'applique aux cas où R' et /ou R'' sont des hydrogènes ou des groupements alcoylés.

Nous avons observé récemment que le carbanion $(\text{ArSO}_2)_2\text{C}^\ominus\text{R}''$ (R'=H) est également réductible à des valeurs du potentiel assez négatives notées dans le tableau 1.

Tableau 1 : potentiels de demi-vague (ECS/DMF) pour
 $(\text{ArSO}_2)_2\text{C}^\ominus\text{R}''$ (Ar = C₆H₅, R' = H)

R''	E _{1/2}
H (1)	- 2,82 V
CH ₃ (2)	- 2,88 V
Cl (3)	- 2,42 V
Br (4)	- 1,85 V

Après fixation de 2 électrons, le groupe partant est ArSO_2^\bullet pour 1 et 2. Dans les cas particuliers 3 et 4, on observe par contre le départ d'un ion Cl^\bullet ou Br^\bullet .

Nous nous sommes proposé d'étendre ce travail aux gem-trisulfones de formule générale :

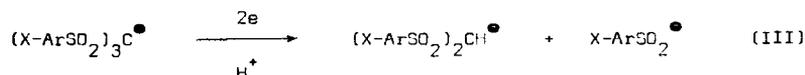


Les résultats expérimentaux donnés dans le tableau 2 se rapportent aux électroréductions réalisées dans le diméthylformamide aprotique ou basique (addition de Et_4NOH jusqu'à équimolécularité de la base et du dépolarisant), l'électrolyte support est Et_4NBr ou Et_4NClO_4 0,1 M.

Tableau 2 : potentiels de demi-vague (ECS/DMF) pour
 $(\text{X-ArSO}_2)_2\text{CHSO}_2\text{R}^{\text{'''}}$

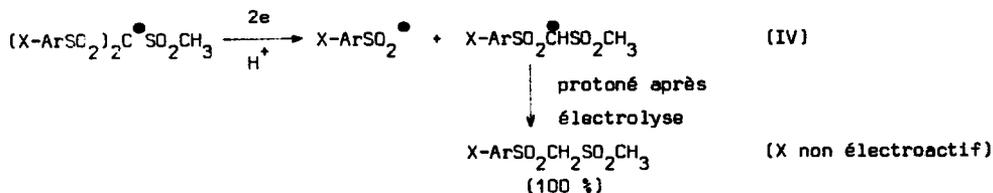
R ^{'''}	X	Milieu neutre				Milieu basique		
		E ₁	n ₁	E ₂	E ₃	E' ₁	n' ₁	E' ₂
	p-CH ₃ (5)	-1,44 V	0,97	-2,56 V		-2,57 V	2,04	
	p-OCH ₃ (6)	-1,45 V		-2,63 V		-2,63 V		
	p-F (7)	-1,44 V		-2,42 V	-2,73 V	-2,43 V	2,8	-2,73 V
	p-Cl (8)	-1,45 V		-2,10 V	-2,49 V	-2,09 V	6,7	-2,47 V
-CH ₃	H (9)	-1,46 V	0,91	-2,52 V		-2,52 V	2,02	
	p-F (10)	-1,47 V		-2,50 V	-2,76 V	-2,50 V	6,5	-2,77 V
	m-Cl (11)	-1,45 V		-2,21 V	-2,52 V	-2,21 V	4,80	-2,52 V
	m-CH ₃ (12)	-1,48 V		-2,56 V		-2,52 V		
	p-CH ₃ (13)	-1,47 V		-2,58 V		-2,58 V		

En milieu aprotique neutre (courbe a), les courbes intensité-potential sont compliquées par le fait que la réduction de la trisulfone (forme acide) se superpose au potentiel E₁ à celle du proton (issu d'une dissociation du dépolarisant, prévisible pour ce type de composé (3)). Par contre en milieu basique (courbe b), un transfert biélectronique est mis en évidence au potentiel E'₁. Pour les tris(phénylsulfonyl)méthanés (substituant X non électroactif), la coupure d'une liaison C (central)-S entraîne la formation d'une β-disulfone symétrique :

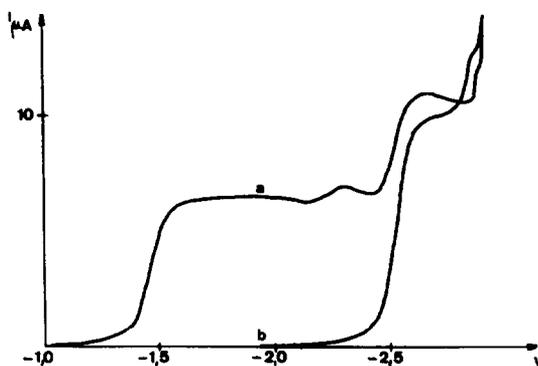


Pour les bis(phénylsulfonyl)méthylsulfonylméthanés, on observe le départ du même groupe partant X-ArSO_2^\bullet . L'analyse des courbes de réductions et les électrolyses préparatives

permettent de démontrer le mécanisme :



Cette voie d'accès à une β -disulfone dissymétrique d'une purification immédiate est, à notre sens, plus précise que les méthodes de synthèses décrites (4). Elle apparaît généralisable à partir des trisulfones $(X-ArSO_2)_2CHSO_2R^m$ (R^m groupement alcoylé, X non électroactif) dont le principe de préparation a été donné antérieurement (5).



Courbes de réduction de $(Ar-SO_2)_2CHSO_2CH_3$

Remarque 1 :

Quand le substituant X est un halogène, parallèlement à la réduction de l'anion selon la réaction (III) ou (IV), il peut y avoir une déshalogénéation plus ou moins totale suivant un mécanisme déjà précisé pour les β -disulfones(2).

Pour X=Cl, la déshalogénéation intervient avant la réduction de l'anion (réduction à 6F pour le composé 8 ou 4F pour le composé 11). Pour X=F la déshalogénéation et la coupure sont simultanées dans le composé 10, la déshalogénéation n'est que partielle pour 7.

Remarque 2 :

Dans la mesure où il peut être protoné le carbanion intermédiaire $X-ArSO_2\overset{\bullet}{C}HSO_2R^m$ devient réductible ou potentiel E'1. Nous avons vérifié que dans ces conditions, la disulfone formée se coupe suivant une réduction à 4F si $R^m = CH_3$ et 6F si $R^m = X-Ar$ (2). Afin d'obtenir une seule coupure de liaisons C(central)-S on doit donc avoir une basicité suffisante de la solution d'électrolyte.

Par ailleurs, il convient de choisir et de contrôler avec précision le potentiel appliqué puisque l'électroréduction du carbanion $X-ArSO_2\overset{\ominus}{C}HSO_2R^m$ lui-même intervient près du mur de réduction (deuxième vague de la courbe b).

Bibliographie

- (1) - J. Simonet et G. Jéminet, Bull. Soc. Chim. France, 2754, (1971)
- (2) - J.G. Gourcy, G. Jéminet et J. Simonet, Bull. Soc. Chim., à paraître
- (3) - W.V.E. Doering et L.K. Levy, J. Amer. Chem. Soc., 77, 509, (1955)
- (4) - D.T. Gibson, J. Chem. Soc., 2637, (1931)
- (5) - G. Jéminet et A. Kargomard, C.R. Acad. Sci., 259, 2248 (1964)