

MISE EN EVIDENCE PAR R.P.E. D'UN RADICAL SULFURE AU COURS DE
LA REACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LA THIOBENZOPHENONE

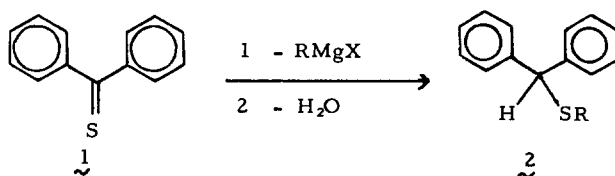
Michel Dagonneau, Jean-François Hemidy, Daniel Cornet et Jean Vialle

(Département de Chimie, Université de Caen, 14 - Caen, France).

(Received in France 16 June 1972; received in UK for publication 19 June 1972)

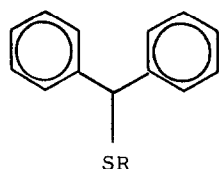
On possède peu de données sur les réactions des organométalliques avec les thiocétone. Deux types de réaction ont été mis en évidence. Les thiocétone aromatiques substituées par des groupes donneurs en para réagissent avec les organomagnésiens pour conduire au tétraarylthiirane et (ou) à l'éthylénique correspondant (1, 2) ; la thio-benzophénone se condense avec l'acétylure de sodium pour donner le bis (benzhydrylthio) acétylène (3, 4) ; le phényllithium, le phénylsodium et le bromure de phénylmagnésium conduisent au sulfure de benzhydryle et de phényle (5, 6).

Nous avons montré que les organomagnésiens aliphatiques ou aromatiques réagissent de façon générale sur la thio-benzophénone $\overset{\sim}{1}$ pour donner le produit d'addition sur le soufre $\overset{\sim}{2}$ (7). Les meilleurs rendements ont été obtenus en opérant dans le T.H.F. pendant 20 mn (95 % avec C_2H_5MgBr , 75 % avec CH_3MgBr) ; ils sont moins bons dans l'éther (respectivement 20 % et 30 %), les conditions étant les mêmes par ailleurs. De plus, dans ce dernier solvant, si on prolonge la durée de contact des réactifs au-delà d'une dizaine d'heures on obtient en outre du tétraphénylthiirane et du tétraphényléthylène. Ce sont les seuls produits isolés au bout de 24 heures (Rdt 95 %) lorsqu'on utilise les halogénures de méthylmagnésium comme réactifs.



La nature particulière de ces diverses réactions nous a amenés à étudier le milieu réactionnel (solvant : éther ou T.H.F.) en R.P.E. (appareil Varian V-4502). Un spectre bien résolu est obtenu dès le début de la réaction par exemple avec un mélange contenant $0,6 \text{ Mole.l}^{-1}$ de CH_3MgI et $0,04 \text{ Mole.l}^{-1}$ de $\overset{\sim}{1}$. Le radical correspondant est observable à température ordinaire, sans précaution particulière, pendant au moins 24 heures et l'intensité de son signal reste constante pendant cette durée. La concentration en radicaux, déterminée par intégration et comparaison avec un étalon est d'environ $4 \cdot 10^{-5} \text{ Mole.l}^{-1}$.

Dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium et du bromure d'éthylmagnésium, nous avons pu analyser le spectre de R.P.E. qui est attribuable au radical libre alcoylthiodiphénylméthyle **3**. Cette structure a été vérifiée en simulant les spectres correspondants (figure 1) à l'aide des constantes de couplage indiquées dans le tableau suivant (8).



| | Constantes de couplage en Gauss | | | | |
|---|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | ^a H _o | ^a H _m | ^a H _p | ^a H _α de S | ^a H _β de S |
| 3 a R = CH ₃ | 2,84 | 1,16 | 3,16 | 1,16 | - |
| 3 b R = CH ₂ CH ₃ | 2,80 | 1,22 | 3,14 | 1,22 | 0,30 |
| 3 c R = C(CH ₃) ₃ | | | | | 0,32 |

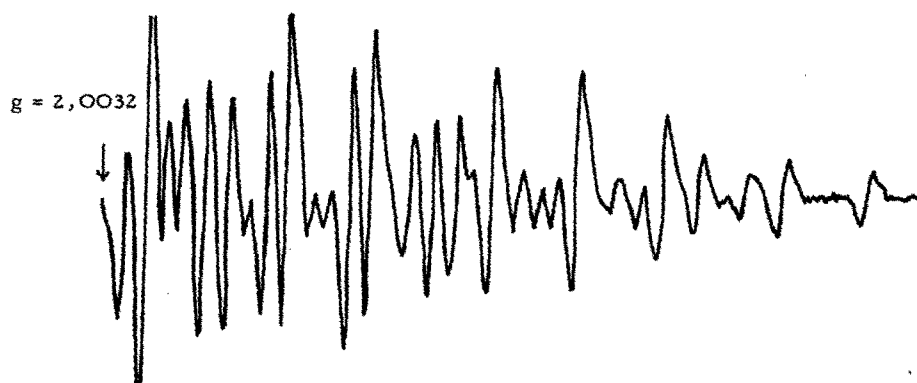
Le spectre de **3** c est trop complexe pour une analyse détaillée mais la constante de couplage la plus faible, correspondant aux protons en β de S, est facilement mesurable sur le spectre expérimental.

Nous avons mesuré le facteur g pour chacun des spectres. Les valeurs obtenues (2,0032 pour **3** a, 2,0030 pour **3** b et 2,0032 pour **3** c), proches de celle de l'électron libre (2,0023), sont caractéristiques d'un faible couplage spin-orbite (9). Ceci montre que la densité d'électron libre sur l'atome de soufre est faible : les facteurs g des radicaux où l'électron est localisé sur le soufre sont plus élevés ($g = 2,024$ pour le soufre liquide (10)). Les constantes de couplage avec les protons portés par les noyaux benzéniques sont voisines de celles des radicaux diphénylméthyle (11) et la modification du spectre obtenue en remplaçant le groupe CH₃ par CD₃ correspond qualitativement à celle qui est attendue.

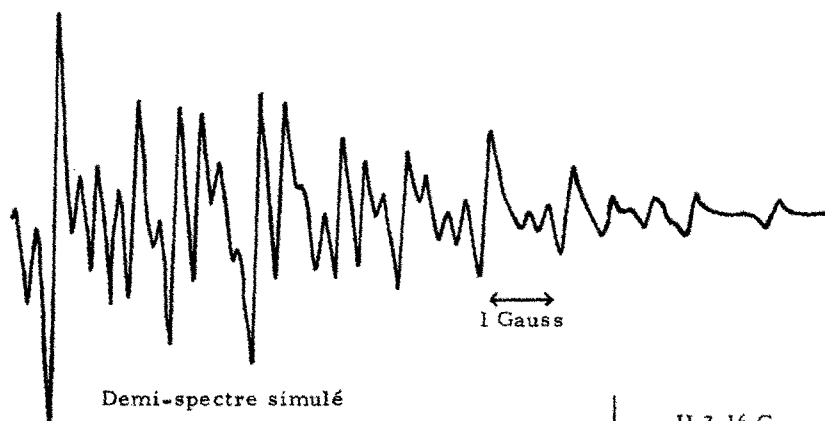
On admet généralement, bien que des preuves définitives manquent à ce sujet, que les espèces paramagnétiques mises en évidence par R.P.E. au cours de réactions d'organomagnésiens sur les cétones aromatiques sont des ions-radicaux du type cétyle (12, 13). Dans le cas de la thiobenzophénone le radical obtenu est très différent. On connaît jusqu'ici peu de radicaux sulfurés stables neutres (14, 15) ; l'action des organomagnésiens sur la thiobenzophénone est un moyen intéressant et commode d'obtention de tels radicaux qui sont probablement à l'origine de la formation du tétraphénylthiirane et du tétraphényléthylène. Des études sont en cours afin de déterminer le mécanisme de cette réaction.

Références

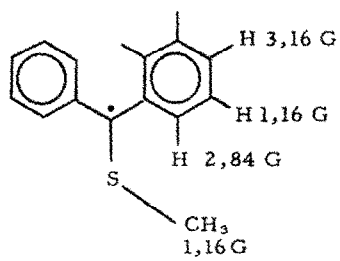
- 1 - A. Schönberg - Ber., 1925, 58, 1796.
- 2 - A. Schönberg, A. Rosenbach, O. Schütz - Ann., 1927, 454, 37.
- 3 - W. Ried, H. Klug - Ber., 1961, 94, 368
- 4 - A. Schönberg, E. Singer, E. Frese, K. Praefcke - Ber., 1965, 98, 3311.
- 5 - P. Beak, J. W. Worley - J.amer.chem.Soc., 1970, 92, 4142.
- 6 - P. Beak, J. W. Worley - J.amer.chem.Soc., 1972, 94, 597.
- 7 - M. Dagonneau, J. Vialle - Bull.Soc.chim. Fr., 1972, à paraître.
- 8 - Nous remercions M. le Pr. B. Brailion pour l'établissement du programme de simulation.
- 9 - H.M. Mc Connell, R.E. Robertson - J.Phys.Chem., 1957, 61, 1018.
- 10 - D.M. Gardner, G.K. Fraenkel - J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 3279.
- 11 - J. de Jong, K.H. Fleurke, R. Van Hardeveld - Rec.Trav.chim., 1966, 85, 284.
- 12 - K. Maruyama - Bull.chem.Soc.Japan., 1964, 37, 897.
- 13 - J. Billet, S.G. Smith - J.amer.chem.Soc., 1968, 90, 4108.
- 14 - A.R. Forrester, J.H. Hay, R.H. Thomson - Organic chemistry of stable free radicals, Academic press, London, 1968, p. 354.
- 15 - K. Uneyama, T. Sadakage, S. Oae - Tetrahedron Letters, 1969, 59, 5193.



Demi-spectre expérimental



Demi-spectre simulé



- Figure 1 -