

COUPURE HOMOLYTIQUE DE MAGNÉSIENS - II (1)

Michel Dagonneau et Jean Vialle.

(Département de Chimie, Université de Caen, 14032 CAEN CEDEX (France))

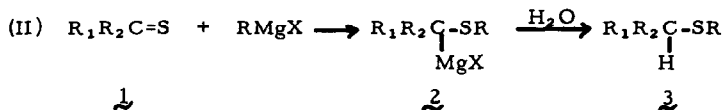
(Received in France 25 June 1973; received in UK for publication 29 June 1973)

La dissociation homolytique des magnésiens selon l'équilibre I est généralement considérée comme un cas particulier, par exemple avec les halogénures de triarylméthylmagnésium (2).



Cependant, au cours de ces dernières années, un grand nombre d'observations impliquant une telle coupure des réactifs de GRIGNARD a été accumulé (3). Par ailleurs, BLOMBERG *et al.* ont montré par des études de Polarisation Nucléaire Induite Chimiquement (PNIC) que la formation des organomagnésiens est elle-même probablement radicalaire (4). Nous montrons ici que la coupure radicalaire des réactifs de GRIGNARD peut avoir lieu dès que le radical susceptible de se former est suffisamment stabilisé.

La réaction d'addition des magnésiens sur les thiocétones 1 conduit, après hydrolyse, au composé d'addition sur le soufre 3 (5, 6, 7).

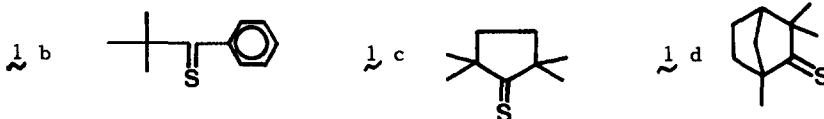


P. BEAK et J.W. WORLEY (5) ont montré que le composé 2 (qui est un nouveau magnésien) est l'intermédiaire de réaction*. Nous avons précédemment mis en évidence l'existence des radicaux libres stables alcoylthiodiphénylméthyle 4, a dans le mélange réactionnel de thiobenzophénone 1 a et d'halogénure d'alcoylmagnésium (1). Nous attribuons la présence de ces radicaux à la coupure homolytique du magnésien 2.

Ce phénomène n'est pas limité aux thiocétones aromatiques telles que la thiobenzophénone. Nous l'avons également observé avec la thiopivalophénone 1 b, la tétraméthyl-2,2,5,5 cyclopentanethione 1 c et la thiofenchone 1 d qui, par réaction avec un halogénure (bromure ou iodure) de méthyl ou d'éthylmagnésium conduisent à un radical libre du type 4 facilement mis en évidence à température ambiante. Il suffit de mélanger les réactifs en solution dans l'éther ou le THF dans le tube à

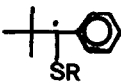
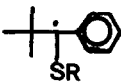



* Nous ne préjugeons pas de la nature ionique ou covalente de la liaison C-Mg. Une discussion détaillée sur les espèces présentes dans les solutions magnésiennes pourra être trouvée dans une revue de E. C. ASHBY (8).

échantillon d'un spectromètre de RPE (fréquence 9,5 GHz) : le spectre caractéristique du radical **4** peut être observé pendant plusieurs heures (le rapport [magnésien]/[thiocétone] est toujours voisin de 10).

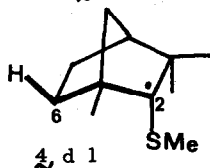


Les concentrations sont généralement assez faibles. L'ordre de stabilité (estimé d'après la durée de vie) est le suivant : **4** a > **4** b > **4** c ~ **4** d.

Nous avons simulé les spectres de RPE des radicaux **4** b à **4** c à l'aide des constantes de couplage indiquées dans le tableau suivant :

Radical		facteur g**	Constantes de couplage en Oersted ^{***}					
			^a H _o	^a H _m	^a H _p	^a H _M S	^a H _β S	^a CH ₃
	R= Me 4 b 1	2,0036	2,80	1,22	3,10	1,22	-	0,34
			[2]	[2]	[1]	[3]		[9]
	R= Et 4 b 2	2,0032	2,61	1,00	2,61	1,00	0,33	0,33
			[2]	[2]	[1]	[2]	[3]	[9]
	R= Me 4 c 1	2,0032	-	-	-	1,22	-	0,61
						[3]		[12]
	R= Et 4 c 2	2,0032	-	-	-	1,21	0,30	0,63
						[2]	[3]	[12]
	R= Me 4 d 1	2,0030	^a H ₆ = 7,5					

Le spectre du radical **4** d 1 présente essentiellement deux raies larges ($a=7,5$ Oe) attribuable à l'interaction de l'orbitale du carbone 2 avec le proton en 6 exo (couplage hyperfin en W (9) : le sulfure **3** d 1 correspondant possède le méthylthio en position endo (12).



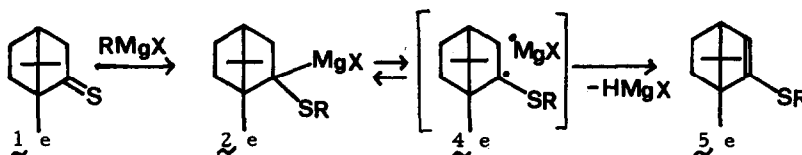
* Le facteur g ne dépend pas du solvant (éther ou THF) en première approximation.

** On indique entre crochets le nombre de protons utilisés pour la simulation.

*** Nous reproduisons le spectre de RPE de ce radical ainsi que le spectre simulé (fig. 1).

La stabilité des radicaux $\underline{4}$ peut être attribuée à l'effet de l'hétéroatome en α (10), permettant une participation du doublet électronique du soufre, à l'aromaticité des substituants du carbone radicalaire ($\underline{4}$ a, $\underline{4}$ b), à l'encombrement stérique qui peut empêcher la dimérisation du radical ($\underline{4}$ c, $\underline{4}$ d). On peut rapprocher cette stabilité de celle des nitroxyles $R_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-R_2$ qui sont souvent stables lorsque l'azote est substitué par des noyaux aromatiques ou des carbones tertiaires (11).

Aucune interaction notable avec le radical $\overset{\cdot}{\text{MgX}}$ n'a pu être décelée ; cependant il est probable que ce dernier reste associé au radical $\underline{4}$ dans une cage de solvant, au moins pendant un certain temps. La formation des radicaux $\underline{4}$ permet d'expliquer certaines réactions observées par action des magnésiens sur les thiocétone possédant un hydrogène en α du groupe thiocarbonyle : le thiocamphe $\underline{1}$ e conduit, à côté d'une faible proportion de composé d'addition sur le soufre $\underline{3}$ e, essentiellement au thioéther d'ènethiol $\underline{5}$ e (12).



Le radical $\underline{4}$ e, probablement instable et non observé en RPE, peut se former aux dépens du magnésien $\underline{2}$ e et perdre HMgX pour donner le composé $\underline{5}$ e.

La coupure homolytique des magnésiens selon l'équilibre I semble donc possible dans un grand nombre de cas, même lorsque le radical organique formé n'est pas aromatique .

Références

- 1-I : M. DAGONNEAU, J.F. HEMIDY, D. CORNET et J. VIALLE, Tetrahedron Letters, 1972, 3003.
- 2- M.S. KHARASH et O. REINMUTH, Grignard reactions of nonmetallic substances, Prentice Hall, New York, 1954, p. 116.
- 3- C. BLOMBERG et H.S. MOSHER, J. organometal. Chem., 1968, 13, 519 et réf. cit.
- 4- H.W.H.J. BODEWITZ, C. BLOMBERG et F. BICKELHAUPT, Tetrahedron, 1973, 29, 719.
- 5- P. BEAK et J.W. WORLEY, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 4142 ; *ibid.*, 1972, 94, 597.
- 6- M. DAGONNEAU et J. VIALLE, Bull. Soc. chim. Fr., 1972, p. 2067.
- 7- D. PAQUER et J. VIALLE, C. R. Acad. Sc. Ser. C., 1972, 275, 589.
- 8- E. C. ASHBY, Quat. Rev. (London) 1967, 21, 259.
- 9- J. GLOUX, M. GUGLIELMI et H. LEMAIRE, Mol. Phys., 1969, 17, 425.
- 10- A. OHNO, Y. OHNISHI et N. KITO, Int. J. of Sulfur Chem., A, Vol. I, N° 3, 1971, 151.
- 11- E.G. ROZANTSEV et V. D. SHOLLE, Synthesis, 1971, 401.
- 12- M. DAGONNEAU, D. PAQUER et J. VIALLE, Bull. Soc. chim. Fr., 1973, p.1645.

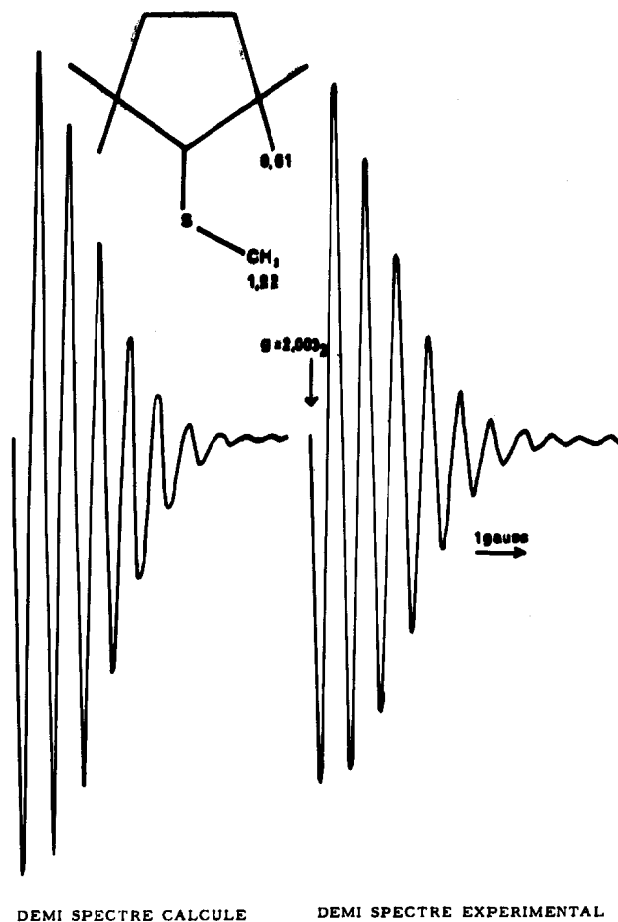


Fig. 1