

INTERMÉDIAIRE DANS L'OXYDATION DE BENZYLALCOYL SULFURES
PAR L'OXYGÈNE SINGULET

E.J. Corey⁽⁺⁾ et C. Ouannès^(*)

⁽⁺⁾ Converse Memorial Laboratory, Harvard University, Cambridge, U.S.A.

^(*) Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190-Gif/Yvette, France

(Received in France 12 July 1976; received in UK for publication 7 October 1976)

Dans une étude de la photo-oxydation de dialcoyl-sulfures, Foote et Peters¹ ont supposé l'intervention d'un "persulfoxyde".

Ils ont observé que le rapport sulfoxyde/sulfone formé dépend de la température, du solvant et de la concentration, reflétant le caractère inter- ou intra-moléculaire des réactions de cet intermédiaire hypothétique.

Nous apportons ici un argument indirect en faveur de ce mécanisme. Nous avons trouvé en effet que l'oxydation de sulfures mixtes de benzyle et d'alcoyle, dans des conditions où une fragmentation (ou décomposition) intra-moléculaire de 1 est favorisée¹, conduit à des quantités notables de produits résultant d'une coupure de la liaison C-S qui unit le reste benzyle au soufre.

TABLEAU I^(*)

	% réaction	% sulfoxyde	% sulfone	% fragmentation
<u>2</u> $\emptyset\text{CH}_2\text{SCH}_2\emptyset$	76	36	19	45
<u>3</u> $\emptyset\text{CH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_3$	80	35	19	46
<u>4</u> $\emptyset\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	81	25	-	75
<u>5</u> $\emptyset\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	95	28	6	64

^(*) Les solutions étaient 0,01 à 0,04 M, maintenues à 5°. Dans la méthode 1, le temps de réaction était de 2 heures, et une demi-heure dans la méthode 2 (voir ci-après).

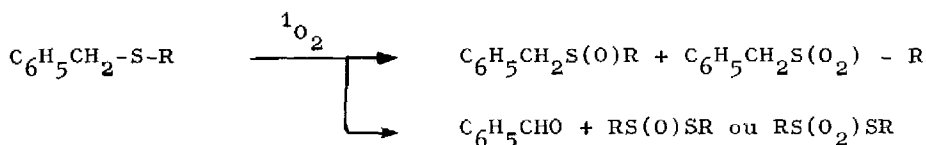
Nous avons utilisé deux méthodes pour engendrer l'oxygène singulet :

1) Décharge² à radio-fréquence dans un courant d'oxygène qui traverse une solution du substrat dans le bromo-benzène.

- 2) Irradiation, sensibilisée par la tétraphénylporphine de zinc, par une lampe Xe-Hg, munie d'un filtre adéquat, d'une solution benzénique, parcourue par un courant d'oxygène.

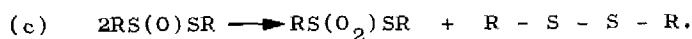
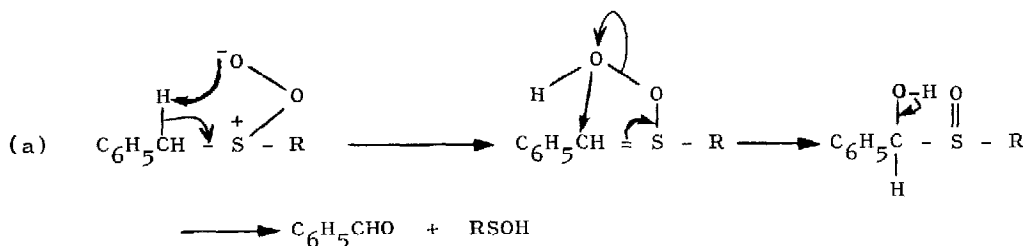
La nature des produits d'oxydation est identique dans les deux cas, et leurs proportions relatives sont très voisines pour un même taux de conversion. Ces produits ont été isolés par chromatographie sur couche mince et caractérisés par leurs spectres (IR, RMN, Masse). Dans la plupart des cas, ils ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques préparés par des méthodes classiques. Leurs proportions relatives ont été déterminées à partir des spectres de RMN (\pm 5%).

Les produits de fragmentation sont d'une part et dans tous les cas le benzaldéhyde ; d'autre part, pour 2 et 5, le thiosulfonate, pour 3 et 4 le thiosulfinate correspondant.



Des expériences de contrôle ont permis de vérifier que, dans ces conditions, les produits initiaux 2 - 5 n'étaient pas transformés par l'oxygène lui-même.

Nous interprétons cette réaction de fragmentation comme suit :

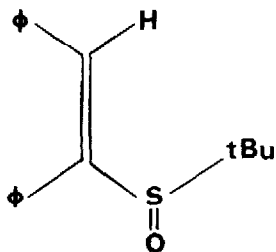
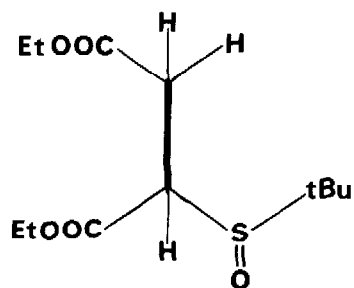


Des réactions du type (b) et (c) sont connues et ont été étudiées par plusieurs auteurs³. La réaction de dismutation des thiosulfonates (c) est catalysée par les nucléophiles, tels que les sulfures ou les acides sulféniques eux-mêmes. Comme Murray et coll.⁴ l'ont déjà suggéré dans un cas analogue, cette dismutation serait supprimée dans le cas de 3 et de 4 dont le radical est encombré, en raison de facteurs stériques s'opposant à une telle attaque nucléophile.

Les disulfures et les thiosulfonates obtenus ne proviennent pas des disulfures, car nous avons vérifié, dans le cas de 2 et de 3, que les disulfures correspondants n'étaient pas oxydés dans les conditions expérimentales utilisées. On ne peut donc invoquer l'intervention de ces composés comme intermédiaires dans la formation des produits de duplication⁵.

Dans le cas de 2 et de 5, les disulfures qui se forment en même temps que le thiosulfonate n'ont pu être isolés : ce sont des composés peu polaires qui sont élués en même temps que le sulfure de départ. Les signaux correspondant à la partie alcoyle dans le spectre de RMN sont indiscernables de ceux du sulfure initial.

Dans le cas du sulfure de benzyle et de tertio-butyle, nous avons pu piéger l'acide t-butylsulfénique par irradiation dans les conditions déjà décrites, en présence de diphénylacétylène, ou de deux équivalents de maléate d'éthyle. Dans ces conditions, on peut isoler, à côté des produits déjà observés, les produits d'addition de l'acide t-butylsulfénique, respectivement 7 et 8.

78

Des expériences de photo-oxydation dans le méthanol (sensibilisateur Rose Bengale) ont donné des quantités beaucoup plus faibles de sulfone, confirmant l'influence du solvant sur l'oxydation du persulfoxyde.

Des résultats préliminaires, mais sur lesquels nous reviendrons, indiquent que, même dans le benzène, la formation de la sulfone peut être due à un mécanisme intermoléculaire mettant en jeu un peroxy-sulfoxyde.

Nous remercions le Docteur G. Giannotti pour de nombreuses et fructueuses discussions ainsi que pour des prêts de "hard-ware". Nous remercions le Dr. P. Potier pour son intérêt constant. Enfin, nous remercions Monsieur le Professeur J. Rigaudy qui a bien voulu relire ce manuscrit, pour ses critiques et d'intéressantes suggestions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - C.S. Foote et J.W. Peters, J. Am. Chem. Soc., (1971), 93, 3795.
- C.S. Foote, Pure and Appl. Chem., (1971), 27, 635.
- (2) E.J. Corey et W.C. Taylor, J. Am. Chem. Soc., (1964), 86, 3881.
- (3) - J.L. Kice et G.B. Large, J. Am. Chem. Soc., (1968), 90, 4069.
- J.L. Kice et J.P. Cleveland, J. Am. Chem. Soc., (1973), 95, 1048.
- P. Koch, E. Ciuffarin et A. Fava, J. Am. Chem. Soc., (1970), 92, 5971.
- E. Block et J. O'Connor, J. Am. Chem. Soc., (1974), 96, 3921, 3929.
- (4) - R.W. Murray et S.L. Jindal, J. Org. Chem., (1972), 37, 3516.
- R.W. Murray, R.D. Smetana et E. Block, Tetrahedron Letters, (1971), 299.
- (5) - T. Sato, E. Yamada, T. Akiyama, H. Inoue, K. Hat, Bull. Chem. Soc. Japan, (1965), 38, 1225.
- T. Sato, Y. Goto, T. Tohyama, S. Hayashi, K. Hat, ibid., (1967), 40, 2975.
- W.H. Laarhoven et Th. J.H.M. Cuppen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, (1954), 73, 129.