

ETUDE PAR CIDNP DE LA PHOTOREDUCTION  
PAR LE SULFURE D'ETHYLE DE LA BENZOPHENONE

G. VERMEERSCH, J. MARKO et N. FEBVAY GAROT

Laboratoire de Physique - Faculté de Pharmacie - 59045 LILLE Cedex

S. CAPLAIN, A. COUTURE et A. LABLACHE COMBIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique U.S.T. de LILLE - B.P. 36 - 59650 VILLENEUVE D'ASCQ

(Received in France 21 December 1976; received in UK for publication 2 February 1977)

Lors de l'étude de l'inhibition par les sulfures de la photoréduction de la benzophénone par les alcools, Cohen et ses collaborateurs (1) ont été amenés à attribuer cette inhibition à la formation d'un exciplexe entre le sulfure et la benzophénone. Au cours de ce travail, ils ont également observé une consommation du sulfure qui serait due à un transfert d'hydrogène

entraînant la formation de radicaux neutres. Il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement du sulfure d'éthyle dans cette réaction en utilisant les techniques de CIDNP (2).

La figure 1 montre le spectre RMN enregistré lors de l'irradiation (3) dans  $C_6D_6$  de solutions 0,5 M en sulfure d'éthyle (I) + 0,04 M en benzophénone (II). Les principales polarisations observées correspondent à :

- (I)  $CH_3$  triplet à 1,10 ppm (A + AE)
- $CH_2$  quadruplet à 2,30 ppm (E + AE)
- l'adduit (III) (sulfure d'éthyle et de diphenyl 1-1 hydroxy 1 isopropyle)
- $CH$  quadruplet à 3,70 ppm (E + AE)
- $CH_3$  doublet, première raie visible à 1,30 ppm (A + AE) (4)
- (IV) (sulfure d'éthyle et de vinyle)
- $CH_a$  doublet dédoublé à 6,20 ppm (A + AE)
- $CH_b$  doublet à 4,95 ppm (E + AE)
- $CH_c$  doublet à 5,05 ppm (E + AE)
- $J_{ab} = 15$  Hz,  $J_{ac} = 9$  Hz (5)
- (V) (diphényl méthanol)
- $CH$  à 5,50 ppm (A).

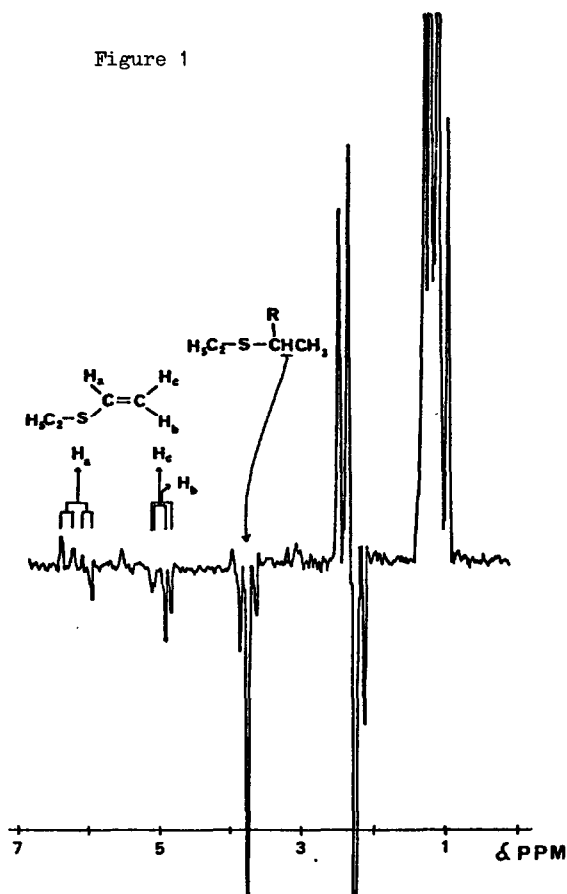
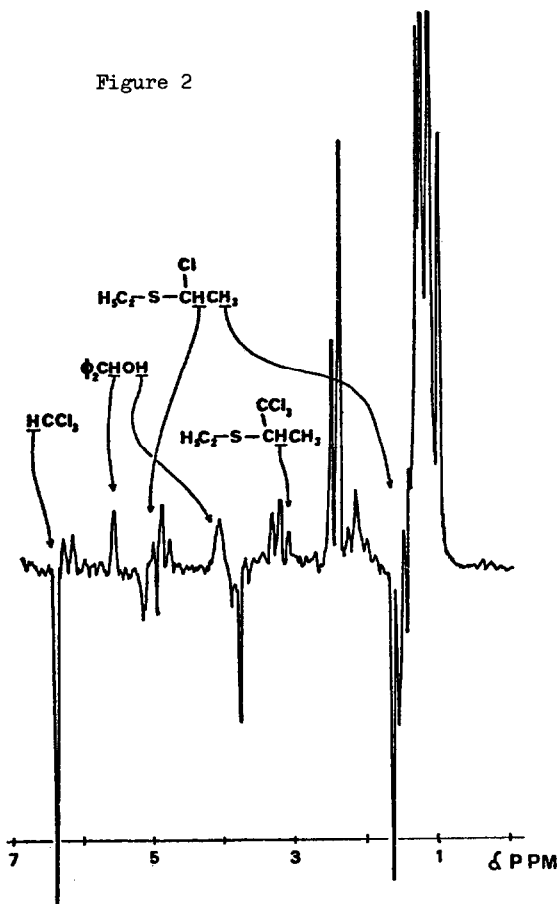


Figure 2



Dans le cas d'irradiations en présence de  $\text{CCl}_4$  (0,1 M) figure 2, on observe les mêmes polarisations que précédemment avec en supplément des polarisations correspondant à :

- (VI) (sulfure d'éthyle et de chloro 1 éthyle)  
 $\text{CHCl}$  quadruplet à 4,90 ppm (A + AE)  
 $\text{CH}_3$  doublet à 1,40 ppm (E + AE)
- (VII) (sulfure d'éthyle et de trichloro 222 isopropyle)  
 $\text{CH}$  quadruplet à 3,15 ppm (A + AE)
- (VIII) ( $\text{CHCl}_3$ ) à 6,40 ppm (E).

Si les irradiations sont effectuées dans un solvant plus polaire tel que  $\text{CD}_3\text{CN}$  les mêmes polarisations sont observées avec des intensités plus faibles, mais la formation de dérivé vinylique n'a pu être mise en évidence dans ce solvant.

D'autre part des irradiations dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  en présence de dérivés substitués de la benzophénone (pp' dichloro et pp' diméthoxy benzophénone) ont conduit aux mêmes observations mais les proportions relatives entre les effets nets et de multiplet sont différentes à cause des variations des valeurs des facteurs  $g$  des

radicaux dérivants des diverses benzophénones ( $g(\phi_2\dot{\text{C}}\text{OH}) < g[(\text{CH}_3\phi)_2\dot{\text{C}}\text{OH}] < g[(\text{Cl}\phi)_2\dot{\text{C}}\text{OH}](?)$ ).

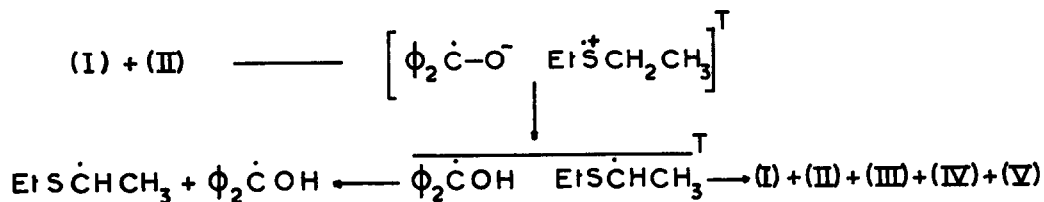
La formation au cours de cette réaction d'un adduit entre la benzophénone et le sulfure entraîne la participation d'une paire radicalaire neutre composée des radicaux  $\phi_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  et  $\text{Et-S-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_3$  qui est formée par interaction entre le triplet de la benzophénone et le sulfure. La majeure partie de la formation de l'adduit a lieu dans la cage de solvant, les polarisations correspondantes persistant lors de l'irradiation en présence de  $\text{CCl}_4$ .

De ces considérations il découle par application des règles de Kaptein (7) que le facteur  $g$  du radical dérivant du sulfure est supérieur à celui du radical diphenyl hydroxy méthyle.

Comme dans le cas de Roth (8) pour les vinylamines, la formation de sulfure d'éthyle et de vinyle ne peut s'expliquer qu'à partir des radicaux neutres et de plus, l'augmentation de l'importance de l'effet net en présence de  $\text{CCl}_4$  nous amène à penser que ce produit est en partie un produit de fuite. L'application des règles de Kaptein pour expliquer les effets observés nous oblige à considérer sa formation par l'intermédiaire de plusieurs voies

- à partir d'une paire radicalaire  $\text{Et-S-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_3$  formée par rencontre après diffusion, dans ce cas  $\Delta g = 0$  et l'effet de multiplet calculé (AE) est en accord avec celui observé.
- à partir de la paire principale  $\phi_2\dot{\text{C}}\text{OH Et-S-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_3$





## Schéma 2

## Notes et Références

- 1) J.B. GUTTENPLAN et S.G. COHEN, J. Org. Chem. 38, 11, 2001 (1973).
- 2) Pour une revue, voir G.L. CLOSS et A.R. LEPLEY Chemical Induced Magnetic Polarization Wiley Intesciences New York 1973.
- 3) Spectromètre JEOL C60 HL modifié pour irradiation in situ de l'échantillon S. CAPLAIN, G. VERMEERSCH Org. Mag. Res. 8, 277 (1976).
- 4) Attribution faite par comparaison au déplacement chimique entraîné par l'addition de  $\phi_2 CO$  à d'autres composés G. VERMEERSCH et S. CAPLAIN, résultats non publiés.
- 5) Attribution par comparaison au sulfure de méthyle et de vinyle (Varian n°36)
- 6) Dans le cas des amines, son intervention se traduit soit par une différence des effets de CIDNP entre les C en  $\alpha$  et en  $\beta$  de l'hétéroatome due aux constantes hyperfines de couplage dans un radical cation, soit par un phénomène d'élargissement des raies tel que celui observé par Roth dans le cas du diazabicyclo 2-2-2 octane (7).
- 7) H.D. ROTH et A.A. LAMOLA, J. Amer. Chem. Soc. 96, 20, 6270 (1974).
- 8) R. KAPTEIN Chem. Com. 732 (1971).
- 9) H.D. ROTH et M.L. MANION, J. Amer. Chem. Soc. 97, 23, 6886 (1975).
- 10) A. HUDSON et H.A. HUSSAIN, Mol. Phys. 16, 199 (1969).