

SULFURES ET DISULFURES : ACIDITÉS CINÉTIQUES
RELATIVES DES PROTONS ADJACENTS AU SOUFRE

Saul Wolfe* et Daniel Schirlin

Department of Chemistry, Queen's University
Kingston, Ontario, Canada K7L 3N6

Summary: Dibenzyl disulfide is deprotonated at -78° approximately 7.5 times more rapidly than dibenzyl sulfide, as predicted by a molecular orbital analysis which focuses on the interaction between the carbon lone pair and an adjacent σ^* orbital.

Les stabilités et les propriétés stéréochimiques des α -thioanions ou α -oxyanions ont fait l'objet de nombreuses publications récentes¹. Ces dernières ont fait appel à un modèle de perturbation entre orbitales moléculaires, postulant une interaction stabilisante entre la paire libre du carbanion et l'orbitale σ^* X-R (X = O, S) de la liaison adjacente X-R (cf Figure 1).

L'importance de l'interaction décrite dans la Figure 1 dépend de deux facteurs opposés. Le premier est le carré du recouvrement des orbitales en interaction : \tilde{S}^2 ; il favorise l'oxyanion, la liaison C-O étant plus courte que la liaison C-S. Le second est la différence d'énergie entre les orbitales qui interagissent : $\Delta\epsilon$; il est en faveur du thioanion, une orbitale σ^* C-S étant d'énergie plus basse qu'une orbitale σ^* C-O². Comme le soufre stabilise mieux un α -carbanion que l'oxygène³, le facteur énergétique ($\Delta\epsilon$) doit être plus important que le facteur recouvrement (\tilde{S}^2).

L'utilisation du même genre de raisonnement pour l'effet anomère⁴ conduit à un résultat différent. L'interaction stabilisante la plus importante, dans **1**, s'établit entre la paire libre de type p de Y (Y = O, S) et l'orbitale σ^* C-X (X = halogène) (cf Figure 2). Le facteur énergétique $\Delta\epsilon$ sera en faveur du soufre et le facteur de recouvrement \tilde{S}^2 à nouveau en faveur de l'oxygène (le niveau énergétique de la paire libre du soufre étant plus élevé que celui de la paire libre de l'oxygène). Comme la conformation **1** est plus stable pour Y = O que pour Y = S, le facteur de recouvrement doit prédominer dans ce cas. Un support théorique détaillé, publié récemment, corrobore cette conclusion⁶.

Les preuves expérimentales relatives aux effets de substituant, en accord avec l'interprétation donnée ci-dessus sont beaucoup plus nombreuses pour l'effet anomère que pour les carbanions substitués en α : il parut ainsi souhaitable de fournir des données expérimentales concernant le facteur énergétique postulé dans ce dernier cas. Les longueurs de liaison carbone-soufre dans les carbanions **2** et **3** sont supposées voisines⁷, engendrant des recouvrements similaires entre les paires libres et les orbitales σ^* . L'orbitale σ^* S-S du carbanion **3** se trouve, cependant, à un niveau énergétique plus bas, comparée à l'orbitale σ^* S-R du carbanion **2**⁸. De ce fait, un carbanion de type **3** (disulfure) devrait se former plus facilement et serait plus stable qu'un α -thioanion **2**⁹.

Cette prédiction est compatible avec la stabilité supérieure d'un ion α -thiocarbonium par rapport à un ion carbonium en α de disulfure, et avec l'interprétation donnée par Block de ses résultats¹⁰. L'interaction stabilisante importante, dans 4 et 5, s'établit entre la paire libre de type p de S_1 et l'orbitale inoccupée du carbone. Cette paire libre de type p est supposée d'énergie plus basse dans 5 du fait de l'interaction stabilisante avec l'orbitale σ^* S_2 -R (l'interaction entre les paires libres perpendiculaires S_1 et S_2 étant négligeable). Ceci signifie que le facteur énergétique $\Delta\epsilon$ favorise le carbocation 4 par rapport au carbocation 5.

Le travail expérimental a été effectué en utilisant le dibenzyl sulfure et le dibenzyl-disulfure comme substrats. L'existence du carbanion 6A et sa conversion en thioéther 6B par l'iodure de méthyle dans le tétrahydrofurane (THF) à -78°C étaient connues¹¹. Nous avons pu reproduire ce résultat avec des rendements de 87 % (aucun autre produit détecté, à des températures allant de -78°C à -110°C).

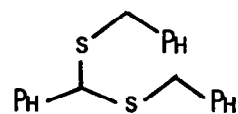
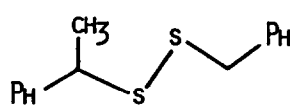
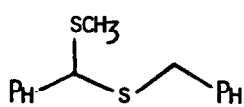
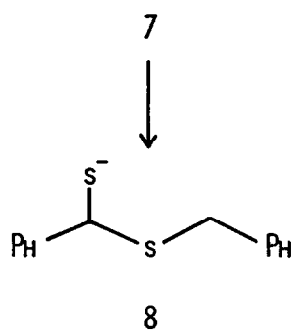
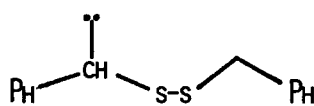
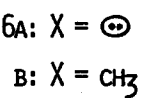
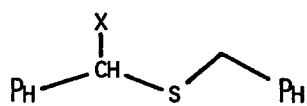
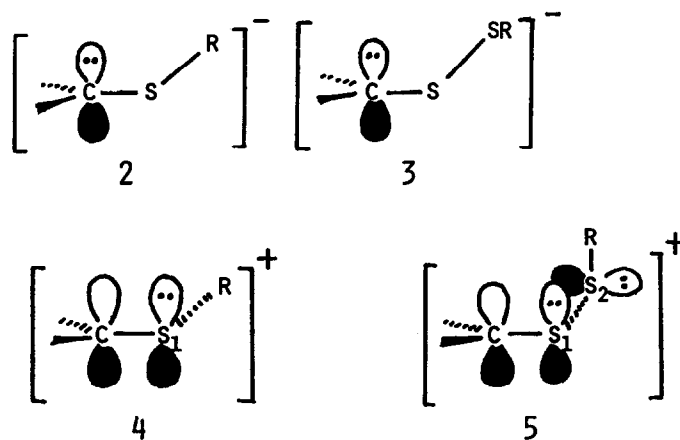
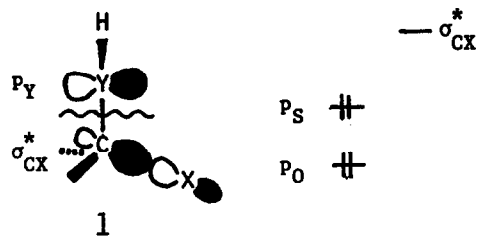
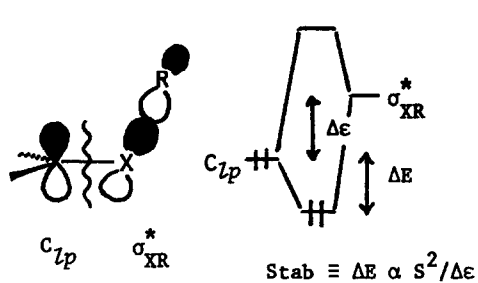
La déprotonation du dibenzyl-disulfure dans les mêmes conditions n'avait pas été étudiée auparavant. On pouvait prévoir, en se basant sur les travaux de Danehy¹², que la réaction du dibenzyl-disulfure avec une base/nucléophile conduirait, en principe, à la déprotonation, au réarrangement (7 \rightarrow 8), et/ou à la substitution nucléophile sur l'atome de soufre.

En utilisant le diisopropylamidure de lithium (LDA) comme base, le THF comme solvant, et en opérant à des températures comprises entre -78° à -110°C , le dibenzyl-disulfure fournit le thio-acétal 9 comme seul et unique produit¹³, avec des rendements de 20 à 100 %, suivant les conditions réactionnelles spécifiques (nos réactions étant arrêtées par addition d'iodure de méthyle en excès, au bout de 1 à 30 min). Le disulfure dissymétrique 10¹⁵ n'a pu en aucun cas être détecté. Ainsi, aux températures utilisées, la réaction du dibenzyl-disulfure avec le LDA consiste exclusivement en une déprotonation suivie d'un réarrangement rapide¹⁷.

Ce point étant établi, il fut nécessaire alors de démontrer que les produits isolés à partir de réactions effectuées sur des mélanges de sulfure et de disulfure reflétaient bien les vitesses relatives de déprotonation des deux systèmes. Afin de vérifier cela, 6A fut préparé à -78°C , en 30 min, dans le THF ; le dibenzyl-disulfure (un équivalent) fut alors additionné, suivi, après 30 min, par addition d'iodure de méthyle. Un mélange équimolaire de 11¹⁸ et de benzyl-méthylsulfure (12) fut isolé avec un rendement de 68 %. Ni 6B, ni 9 ne furent formés. Ceci démontre que 6A réagit avec le dibenzyl-disulfure par substitution nucléophile sur le soufre (pas de prototropie conduisant à 7 \rightarrow 8 \rightarrow 9).

Les expériences de déprotonation compétitives ont été réalisées en utilisant le LDA dans le THF à -78°C , les réactions étant arrêtées après 30 min par addition d'iodure de méthyle. A partir de rapports molaires 1:1 et 5:1 en sulfure/disulfure, nous avons isolé des mélanges de produits 9, 11 et 12 : 88 % de 9 et 12 % de 11 + 12 pour le mélange 1:1, 60 % de 9 et 40 % de 11 + 12 pour le mélange 5:1. Ces résultats indiquent que dans le THF à -78°C , la déprotonation du disulfure est favorisée par un facteur d'environ 7,5 par rapport à celle du sulfure.

Les auteurs remercient le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada pour l'aide financière.



NOTES ET REFERENCES

- ¹N.D. Epiotis, R.L. Yates, F. Bernardi, et S. Wolfe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 5435 (1976) ; J.M. Lehn et G. Wipff, *ibid.*, **98**, 7498 (1976) ; F. Bernardi, A. Mangini, N.D. Epiotis, J.R. Larson et S. Shaik, *ibid.*, **99**, 7465 (1977) ; G. Barbarella, P. Dembech, A. Garbesi, F. Bernardi, A. Bottoni et A. Fava, *ibid.*, **100**, 200 (1978) ; W.T. Borden, E.R. Davidson, N.H. Andersen, A.D. Denniston et N.D. Epiotis, *ibid.*, **100**, 1604 (1978).
- ²R.C. Bingham, *ibid.*, **97**, 6743 (1975) ; K. Fukui, K. Morokuma, H. Kato et T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 217 (1963).
- ³A. Streitwieser Jr. et S.P. Ewing, *ibid.*, **97**, 190 (1975) ; A. Streitwieser Jr. et S.P. Ewing, *ibid.*, **97**, 191 (1975) ; F. Bernardi, I.G. Csizmadia, A. Mangini, H.B. Schlegel, M.-H. Whangbo et S. Wolfe, *ibid.*, **97**, 2209 (1975).
- ⁴N.S. Zefirov et N.M. Shekhtman, *Russ. Chem. Rev.*, **40**, 315 (1971) ; O. Eisenstein, Nguyen Trong Anh, Y. Jean, A. Devaquet, J. Cantacuzène et L. Salem, *Tetrahedron*, **30**, 1717 (1974).
- ⁵A.D. Baker et D. Betteridge, "Photoelectron Spectroscopy", Pergamon Press, Elmsford, N.Y., 1972.
- ⁶S. Wolfe, M.-H. Whangbo et D.J. Mitchell, *Carbohydrate Res.*, **69**, 1 (1979).
- ⁷Me₂S : C-S = 1.82 Å ; Me₂S₂ : C-S = 1.78 Å. Voir : Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, The Chemical Society, London, 1958.
- ⁸D.B. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1554 (1974) ; *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 8799 (1972).
- ⁹On peut arriver à la même conclusion par un raisonnement plus complexe de perturbation se basant sur l'interaction stabilisatrice entre la paire libre du soufre et l'orbitale π* d'un groupe CH₂ adjacent. Ce raisonnement permet de prévoir que les protons SC-H du disulfure sont plus acides.
- ¹⁰E. Block, *J. Org. Chem.*, **39**, 734 (1974) ; E. Block, "Reactions of Organosulfur Compounds", Academic Press, New York, 1978, p. 172.
- ¹¹J.F. Biellmann et J.L. Schmitt, *Tetrahedron Lett.*, 4615 (1973).
- ¹²J.P. Danehy et K.N. Parameswaran, *J. Org. Chem.*, **33**, 568 (1968) ; J.P. Danehy, *Int. J. Sulf. Chem.*, **B**, **6**, 103 (1971).
- ¹³Un échantillon de référence de ce composé a été préparé de la manière suivante¹⁴ :
- $$\text{PhCH}_2\text{SH} \xrightarrow{2 \text{ BuLi}} [\text{PhCHS}]^{2-} \xrightarrow{(\text{PhCH}_2\text{S})_2} \text{8} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{9}$$
- ¹⁴D. Seebach et K.-H. Geiss, *Angew. Chem.*, **86**, 202 (1974).
- ¹⁵Un échantillon de ce produit nouveau a été préparé par la réaction suivante¹⁶ :
- $$\begin{array}{c} \text{PhCHSH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{PhCH}_2\text{S}-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ // \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{10}$$
- RMN (CDCl₃, δ) : 7.27 ppm (10H, m) ; 3.72 ppm (1H, q, 7) ; 3.48 ppm (2H, s) ; 1.57 ppm (3H, d, 7)
- ¹⁶K.H. Büchel et A. Conte, *Chem. Ber.*, **100**, 1248 (1967).
- ¹⁷Le mécanisme du réarrangement du carbanion **7** en thiolate **8** n'est pas connu (intramoléculaire ou par dissociation-recombinaison)¹². On peut toutefois noter que la facilité avec laquelle ce réarrangement se fait est en accord avec le transfert de charge proposé du site carbanionique à l'orbitale antiliante S-S ; le fait de peupler une orbitale antiliante conduit à un affaiblissement de la liaison.
- ¹⁸M. Brink et E. Larsson, *Tetrahedron*, **26**, 5535 (1970).

(Received in France 5 November 1979)