

DIMERES ET OLIGOMERES DES DITHIOACIDES ALIPHATIQUES
 OBTENUS PAR ACTION DE PEROXYDES OU DU RAYONNEMENT U. V.

Chantal BONNANS-PLAISANCE, Ahmed MAHJOUB et Guy LEVESQUE*

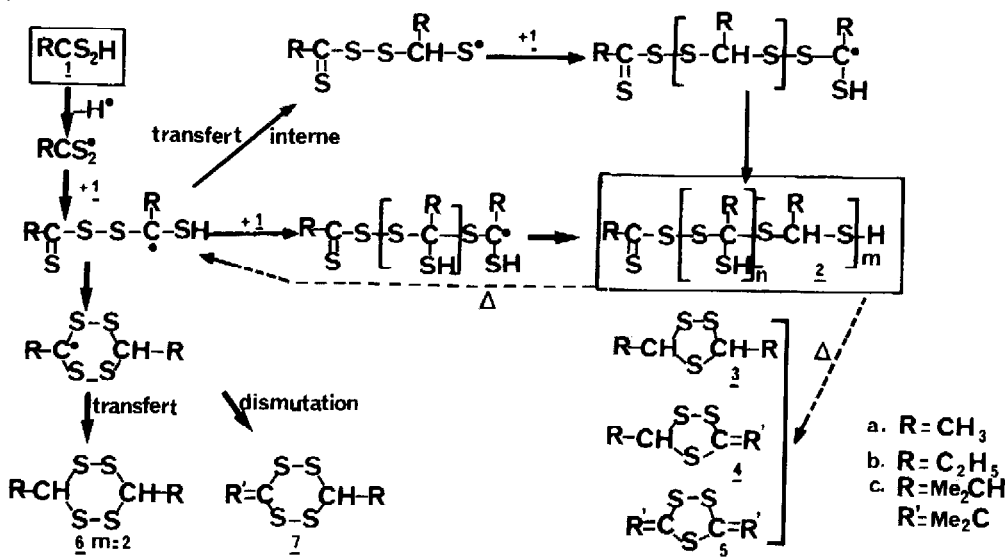
Laboratoire de Physicochimie et Photochimie Organiques, Université du Maine
 72017 LE MANS, France.

Carbodithioic acids when heated with peroxydes lead to linear oligomers whose thermalysis gives rise to trithiolanes and tetrathiolanes ; U V irradiation leads to tetrathiane and cyclic oligomers.

Les dithioacides aliphatiques, en particulier lors des réactions avec les alcènes¹ conduisent à des produits cycliques de formule (R-CH)₂S_x (x = 2, 3 ou 4) qui semblent provenir d'une dimérisation de ces acides. Nous décrivons les résultats d'une étude du comportement de ces dithioacides soit en présence de générateurs de radicaux libres, soit sous l'action de lumière ultra-violette (λ > 300 nm).

Action des peroxydes

Afin de provoquer la formation de radicaux libres nous avons employé les peroxydes après avoir constaté la formation de produits d'addition entre diazoïques et les dithioacides. Ainsi 40 mmoles de dithioacide et 3 mmoles de peroxyde de benzoyle dans 25 ml de benzène sont portés à reflux 20 h. Lorsque le produit brut est distillé puis analysé par CPV (carbowax, 175 à 200°C), on peut isoler (CPPV) et identifier (RMN, Masse) les isomères Z et E du tétrathiane 6a² ou du trithiolane 3b comme seuls produits à partir respectivement des acides dithioacétique et dithiopropionique. A partir de l'acide méthyl-2 propionique on isole et identifie les trithiolanes 3c, 4c ; de plus l'étude par RMN de certaines fractions de chromatographie permet de caractériser les produits 5c, 7c ainsi que le dimère du diméthylthiocétène.



Spectre de masse : m/e : 184 (M = C₄H₈S₄ : 6a) ; 180 (M = C₆H₁₂S₃ : 3b) ; 208 (M = C₈H₁₆S₃ : 3c) ; 206 (M = C₈H₁₄S₃ : 4c)

Spectre de RMN (CCl₄ ; δ_{TMS} = 0)

6a : δ(CH₃) = 1,71 (d) et 1,60 (d) J=6Hz ; δ(SCHS) = 4,90 (qua.) et 4,75 (qua.) J=6Hz

3b : $\delta(\text{CH}_3)$ = 1,05 (t) et 1,10 (t) J=7Hz ; $\delta(\text{CH}_2)$ = 1,92 (quin.) J=7Hz ;
 $\delta(\text{SCHS})$ = 4,60 (t) et 4,65 (t) J=7Hz

3c : $\delta(\text{CH}_3)$ = 1,12 (2d) J=7Hz ; $\delta(\text{CH})$ = 2,00 (m) ;
 $\delta(\text{SCHS})$ = 4,50 (d) et 4,60 (d) J=8Hz

4c : $\delta(\text{CH}_3)$ = 1,15 (d) J=6,5Hz ; $\delta(\text{CH})$ = 2,00 (m)
 $\delta(\text{CH}_3\text{C=})$ = 1,62 (s), 1,67 (s) ; $\delta(\text{SCHS})$ = 4,65 (d) J=7,5Hz

7c : $\delta(\text{CH}_3)$ = 1,17 (d) J=6,5Hz ; $\delta(\text{CH})$ = 2,00 (m)
 $\delta(\text{CH}_3\text{C=})$ = 2,00 (s) ; $\delta(\text{SCHS})$ = 4,65 (d) J=8Hz

5c : $\delta(\text{CH}_3\text{-C=})$ = 1,85 (s), 1,90 (s).

L'étude des produits bruts par chromatographie d'exclusion (GPC) et RMN en évitant tout chauffage montre que le mélange réactionnel ne contient que environ 10 % de dimères et assimilés. Le produit brut est essentiellement composé d'oligomères ($\overline{\text{DPn}} \sim 5$) de structure 2 ($n \sim m$) (RMN). Par fractionnement on a pu isoler un oligomère 2a de $\overline{\text{DPn}} = 14$ caractérisé par ses spectres :

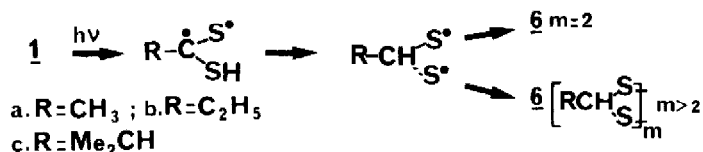
RMN (CDCl_3 $\delta_{\text{TMS}} = 0$)

$\delta(\text{CH}_3\text{C=S}) = 2,85$ (s) ; $\delta(\text{CH}_3) = 1,80$ (d) J=6,5Hz ; $\delta(\text{SCHS}) = 4,5$ à 5,0 (m)

IR $\nu(\text{SH}) : 2390 \text{ cm}^{-1}$

La formation de tels oligomères est compatible avec la facilité des transferts de chaîne entre radicaux libres et dithioacides³ mais constitue le premier exemple où une addition thiophile radicalaire sur un thiocarbonyle n'est pas aussi une cyclisation⁴ ; celle-ci se produit néanmoins et justifie la formation des tétrathiannes 6 ou 7. Lors du chauffage, les polymères 2 se coupent, de préférence au niveau des liaisons S-S, et conduisent aux produits observés qui varient donc selon la nature des groupes alkyles portés par les atomes de carbone : le groupe isopropyle favorisant les éliminations conduit à une plus grande variété de structures.

Photochimie



Pour abaisser la température de formation des oligomères des dithioacides, nous avons soumis les acides à l'action de la lumière UV (filtre en Pyrex) de $\lambda > 300 \text{ nm}$; l'irradiation a lieu dans le benzène à température comprise entre 15 et 20°C pendant 20 h. Il en résulte des oligomères de $\overline{\text{DPn}}$ voisins de 15 mais ne comportant pas de groupe dithioester terminal, constitués essentiellement de motifs transposés ($m \gg n$) pour lesquels une structure 6 ($m > 2$) cyclique semble probable. Le reste du mélange réactionnel (20 %) est constitué par le tétrathianne 6a, les trithiolannes 3b ou 3c accompagnés de traces des disulfures $(\text{R-CH}_2)_2\text{S}_2$ provenant d'une réduction duplicative des dithioacides RCS_2H (pour $\text{R} = \text{CH}_3$ le disulfure plus volatil n'a pas été isolé). Un mécanisme radicalaire semble possible à partir d'un état excité du dithioacide ; l'intervention du transfert interne avant toute réaction, conduisant à un biradical explique mieux la structure des oligomères rencontrés et ce mécanisme est compatible avec les résultats obtenus par addition photochimique des dithioacides sur les alcènes⁵.

REFERENCES

- 1) G. LEVESQUE, J. C. GRESSIER, Bull. Soc. Chim. Fr, 1147 et 1151 (1976)
 G. LEVESQUE, G. TABAK, F. OUTURQUIN, J. C. GRESSIER, *ibid*, 1156 (1976)
 J. C. GRESSIER, G. LEVESQUE, A. MAHJOUB, A. THUILLIER, *ibid*, II-355 (1979)
- 2) P. DUBS, M. JOHO, Helv. Chim. Acta, **61**, 1404 (1978)
 H. KAMEOKA, Y. DEMIZU, Phytochem., **18**, 1397 (1979)
- 3) G. LEVESQUE, G. TABAK, F. OUTURQUIN, C. R. Acad. Sc., **C**, **280**, 1289 (1975)
- 4) G. LEVESQUE, A. MAHJOUB, A. THUILLIER, C. R. Acad. Sc., **C**, **284**, 689 (1977)
- 5) C. BONNANS, A. MAHJOUB, G. LEVESQUE (travaux en cours)

(Received in France 9 January 1980)