

SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE DE BIPYRANNYLIDENES
UNE NOUVELLE VOIE D'ACCES A DES SYSTEMES FORTEMENT DONNEURS

par Gilles MABON ^(a) et Jacques SIMONET ^{(b)*}

Laboratoire d'Electrochimie organique, E.R.A. CNRS 896

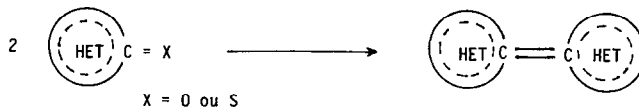
(a). Université Catholique de l'Ouest, B.P. 808, 49005 ANGERS Cédex (France)

(b). Université de Rennes 1, Faculté des Sciences, Campus de Beaulieu,
B.P. 25 A, 35042 RENNES Cédex (France)

Abstract : The electrochemical method is used in the easy synthesis of donating systems by means of the cathodic reduction of thiopyrones in the presence of alkyl halides.

Il est incontestable que les composés fortement donneurs présentent un grand intérêt en chimie organique. Ils sont essentiellement utilisés dans la formation de phases cristallisées bien définies, connues pour leurs propriétés conductrices ou semi-conductrices. La molécule modèle permettant la synthèse de telles phases est sans conteste le tétrathiofulvalène (TTF)¹. Néanmoins, en règle générale, on peut estimer que tout système insaturé activé par un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S ou Se, est susceptible de jouer le rôle d'un donneur. De plus, les propriétés réductrices sont considérablement augmentées sous la forme dimère, surtout dans la mesure où elle peut présenter une configuration plane et symétrique

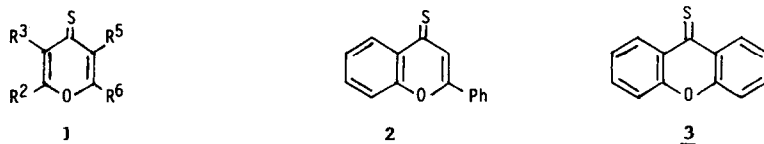
La synthèse de ces donneurs peut se faire par couplage sélectif et en un nombre limité d'étapes d'un groupement carbonyle ou thiocarbonyle lié à un système hétérocyclique permettant de conduire au dimère insaturé correspondant.



Actuellement, pour conduire une réaction de ce type, on connaît les possibilités de pyrolyse des thiopyrones², l'action du réactif de McMURRY³ (couplage des cétones), la réduction par le couple Zn/AcOH (flavone, xanthone)⁴, ou l'action de la triphénylphosphine après gem dichloration par SOCl₂ de la flavone⁵. L'utilisation d'une cathode dans le processus primaire de couplage est dans l'ensemble à écarter pour les cétones, car le pinacol ne peut conduire facilement à une élimination cathodique. On observe plus généralement une rétrodimérisation ou la coupure à potentiel plus réducteur de la liaison centrale particulièrement fragilisée dans le cas de telles struc-

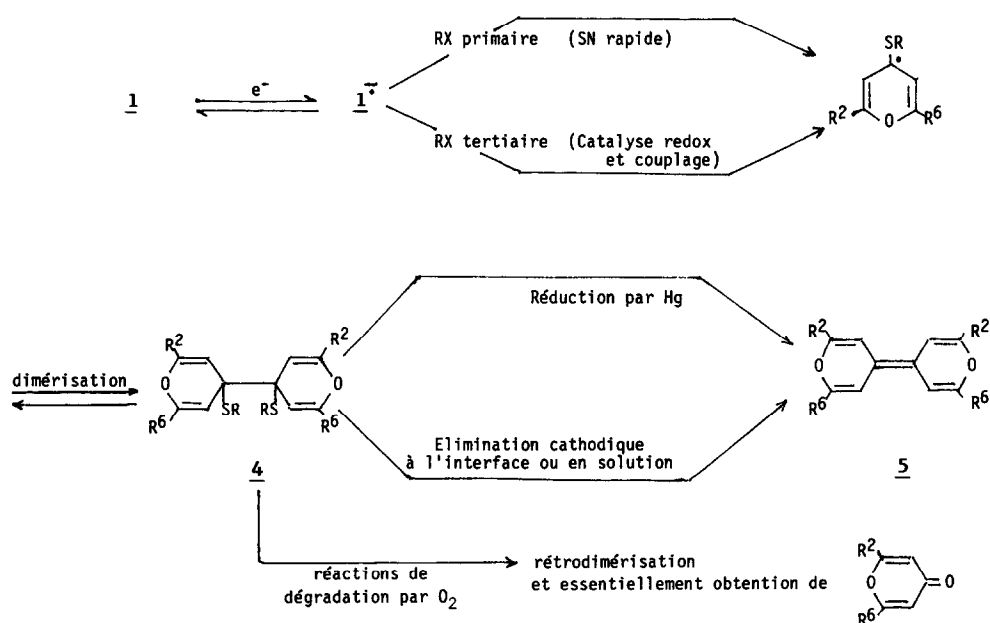
tures⁶. Néanmoins, dans des conditions particulières, le couplage cathodique de la flavone en présence de sels chromiques conduit en une seule étape⁷ au biflavylidène, mais avec un rendement assez médiocre. Il convient également de mentionner un exemple de couplage électrochimique observé dans le cas particulier de thiazinethiones (X = S)⁸.

Dans cette note préliminaire, nous montrons que le couplage peut être réalisé facilement à partir des thiocarbonyles (X = S) en présence d'halogénures d'alkyle RX soit primaires soit tertiaires. Les premiers résultats sont présentés dans le cas de substrats modèles tels que les pyranthiones 1, la thioflavone 2 et la thioxanthone 3, mais la méthode paraît a priori transposable à des hétérocycles moins classiques.



Les résultats des électrolyses préparatives sont rassemblés dans le tableau. Les rendements sont particulièrement satisfaisants dans le cas des pyranthiones non substituées sur les positions 3 et 5. Dans le cas de substituants R² et R⁶ donneurs (composé 1a) la réduction duplicative n'est observée que sur mercure, alors qu'avec le dérivé 1b substitué par deux groupements phényle, des résultats comparables sont obtenus quelle que soit la nature de la cathode.

Dans le cas de la diphenyl-2,6 pyranthione 1b (R² = R⁶ = Ph ; R³ = R⁵ = H), le mécanisme réactionnel suivant peut être proposé



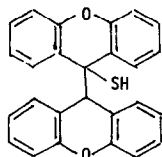
SUBSTRAT	RX	POTENTIEL D'ELECTROLYSE en Volt (NATURE de l'ELECTRODE DE TRAVAIL)	CONSUMMATION totale d'Electricité (F/Mole)	FORMATION DE BIPYRANYLIDENE (rendement isolé)	E ₀ (g) (volt)
1a R ² = R ⁶ = CH ₃ R ³ = R ⁵ = H	t BuBr	-1,35 (Hg)	4,3	OUI (75 %)	-0,31
	t BuBr	-1,35 (Carbone vitreux)	> 4,0	NON	
1b R ² = R ⁶ = Ph R ³ = R ⁵ = H	CH ₃ I	-0,70 (Hg)	1,7	OUI (75 %)	-0,23
	n BuBr	-0,87 (Hg)	1,3	OUI (80 %)	
	t BuI	-0,85 (Hg)	4,2	OUI (80 %)	
	t BuBr	-0,88 (Hg)	2,2	OUI (90 %)	
	t BuBr	-0,88 (Carbone vitreux)	2,3	OUI (a) (80 %)	
	t BuBr	-0,88 (Platine)	2,4	OUI (a) (80 %)	
1c R ² = Ph ; R ⁶ = CH ₃ R ³ = R ⁵ = H	t BuBr	-1,35 (Hg)	2,8	OUI (b) (85 %)	-0,27
	t BuBr	-1,0 (Hg)	2,8	NON (a)	
2	CH ₃ I	-0,70 (Hg)	0,95	OUI (b)(c)(d) (35 %)	+0,02
	EtBr	-0,70 (Hg)	1,30	OUI (b)(c)(d) (40 %)	
	n BuBr	-0,73 (Hg)	1,2	NON (a)(c)	
	t BuBr	-0,73 (Hg)	2,6	NON (a)(c)	
	t BuBr	-0,60 (Hg)	1,6	NON (e)	
3	n BuBr	-0,60 (Hg)	1,5	NON (e)	
	t BuBr	-0,60 (Hg)	1,85	NON (e)(f)	

T A B L E A U - ELECTROLYSES PREPARATIVES -

Effectuées (sauf a) sur 1 g de substrat dans une cellule en H :
 volume du catholyte : 60 cm³ ; surface de l'électrode : 20 cm² ;
 densité du courant : 1,5 à 2 mA/cm².
 Milieu : DMF-Et₄NC₁₀ 0,2 M - Concentration de RX : 10 % en volume.
 Electrode de référence : Ag/AgI/I⁻ 0,1 M - Milieu soigneusement désoxygéné.

- (a) . Electrolyses effectuées sur 100 mg de substrat dans une cellule Metrohm (volume du catholyte : 25 cm³ ; surface de l'électrode : 9 cm²).
- (b) . Un seul isomère est isolé, probablement de configuration **trans**.
- (c) . Principal produit isolé : flavone.
- (d) . Des isomères oxygénés de formule brute C₃₀H₂₀O₄ et C₃₀H₂₀O₃ ont également été isolés des mélanges réactionnels après traitement.
- (e) . Principal produit isolé après traitement : xanthone.

- (f) . Un dimère du type



a pu être isolé après traitement.

- (g) . Potentiel redox du bipyranillydène par rapport à Ag/Ag⁺ 0,01 M dans l'acétonitrile.-A titre de comparaison, celui du TTF dans les mêmes conditions opératoires est de : -0,11 volt.

Il convient de noter que dans le cas où RX est tertiaire, la formation plus ou moins importante de la forme protonée de 1⁷ n'est pas à exclure. Il y aurait alors ensuite élimination cathodique d'un dithiol vicinal (4, R = H). D'autre part, dans certains cas, la formation du dithioéther peut être réversible. On montre en effet par RPE qu'il peut y avoir coupure homolytique de la liaison C-C à 60°C quand R² et R⁶ sont aromatiques⁷. En fait, l'obtention de la forme insaturée 5 à partir du dithioéther (ou éventuellement du dithiol) est conditionnée par la facilité qu'a ce dernier à produire l'élimination cathodique. Une forte activation des liaisons C-S par effet donneur des substituants des cycles, produit facilement le dérivé insaturé, soit par voie directe (réduction cathodique ou par voie chimique due au pouvoir réducteur du mercure), soit par voie indirecte (réduction en solution par le radical anion du substrat). Dans le cas de 2 les quantités d'électricité nettement inférieures à 2 F.mole⁻¹ peuvent laisser présager que l'élimination ne se produit pas. Dans ce cas, des réactions complexes peuvent avoir lieu, soit dans la solution d'électrolyse, soit au cours de l'extraction ou de la séparation. Par ailleurs, il convient de noter qu'il y a toujours action de l'oxygène, que ce soit au niveau d'une rétrodimérisation (réobtention du carbonyle monomère) ou isolement de formes oxydées intéressant la double liaison (formation d'époxydes ou de dioxéthanes-1,2).

Il va de soi que l'élimination cathodique n'a lieu que si le dithioéther est plus électroactif que le substrat. Thermodynamiquement, les substituants placés en position 3 et 5 ne peuvent favoriser cette élimination, mais ils peuvent aussi perturber fortement le couplage. Quand R² est différent de R⁶, on peut attendre deux isomères. C'est le cas aussi pour 2. En fait, dans les deux cas étudiés, un seul isomère est isolé, et il lui a été attribué pour l'instant la structure **trans** plus probable.⁵

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Narita et C.U. Pittman, *Synthesis*, 1976, 489.
J.H. Perlstein, Angew. Chem., Int. Ed., 1977, 16, 519.
2. F. Arndt, E. Scholz et P. Nachtwey, *Chem. Ber.*, 1924, 57, 1909.
3. J.C. Mc Murry et M.P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 4708.
4. E.D. Bergmann, H. Weiler-Feilchenfeld, A. Heller, C. Britzman et A. Hirschfeld, *Tetrahedron*, 1966, suppl. n° 7, 349.
5. A. Schonberg et P. Eckert, *Chem. Ber.*, 1978, 111, 3957.
6. M.A. Michel, G. Mousset, J. Simonet et H. Lund, *Electrochimica Acta*, 1975, 20, 148.
7. G. Mabon, G. Mousset et J. Simonet, **résultats non publiés**.
8. H. Ruettinger, H. Matschiner et N. Schroth, *J. Prakt. Chem.*, 1973, 521, 274.

(Received in France 25 July 1983)