

ACTION DES ORGANO-MAGNÉSIENS SUR LA THIOBENZOPHÉNONE

M. DAGONNEAU† et J. VIALLE

Département de Chimie, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

(Received in France 28 January 1974; Received in the UK for publication 18 March 1974)

Résumé—Les organo-magnésiens réagissent avec la thiobenzophénone pour donner principalement le composé résultant de l'addition du radical organique sur le soufre. On observe également l'addition sur le carbone, la double addition, à la fois sur le soufre et sur le carbone, et la formation de tétraphénylthiirane. Le radical stable alkylthiodiphénylméthyle a été mis en évidence dans le milieu réactionnel. Un schéma de mécanisme est proposé pour les diverses réactions.

Abstract—Grignard reagents react with thiobenzophenone to give mainly the compound resulting from addition of the organic radical to the sulfur atom. Addition to carbon, double addition both to sulfur and to carbon, and formation of tetraphenylthiirane are also observed. The stable alkylthiodiphenylmethyl radical has been detected in the reaction medium. A mechanism is proposed to account for the various reactions.

Les premiers travaux concernant l'action des organométalliques sur les thiocétones sont dus à Schönberg. Les thiobenzophénone substituées donnent le thiirane et/ou l'éthylénique symétrique correspondant par chauffage à reflux dans l'éther avec le magnésien.^{1,2} Plus tard, Bergmann et Wagenberg³ montrent que certaines diaryl-thiocétones réagissent avec le benzhydryl-sodium pour donner, après hydrolyse, les tétraaryléthylènes dissymétriques correspondants. Ils expliquent ce résultat par une addition sur le carbone, suivie de la perte d'hydrogène sulfuré. Plus récemment, Schönberg *et al* obtiennent le bis-(benzhydrylthio)-acétylène par action de l'acétylure de sodium sur la thiobenzophénone.⁴ Ceci constitue le premier exemple d'addition "thiophile"‡ d'un organométallique sur le groupe thiocarbonyle. Par action du phényl-lithium, du phényl-sodium, du *n*-butyllithium ou du bromure de phényl-magnésium, Beak et Worley obtiennent le produit d'addition sur le soufre^{5,6} accompagné de traces de tétraphénylthiirane. Les mêmes auteurs ont également étudié l'action du phényl-lithium sur le dithiobenzoate de phényle et le trithiocarbonate de phényle⁶ et ont obtenu des résultats analogues.

Dans le cadre des travaux de notre laboratoire sur la réactivité du groupement thiocarbonyle des thiocétones, nous avons étudié l'action des organo-magnésiens aliphatiques sur quelques composés de ce type: thiopinacolone et diisopropylthiocéto-⁷ne, thiocamphre et thiofenchone⁸ thiopivalophénone,⁹ thiocétones α , β -éthyléniques.¹⁰ Le présent travail complète nos résultats préliminaires obtenus avec la thiobenzophénone.^{11,12}

RÉSULTATS

Nous avons fait réagir 12 organo-magnésiens ainsi que quelques cadmiens et un lithien sur la thiobenzophénone 1. Deux solvants ont été employés: le tétrahydrofurane et l'éther éthylique. On observe l'addition sur le groupe thiocarbonyle dans la plupart des cas. Elle a lieu sur le soufre (composés 2), sur le carbone (composés 3§) et/ou sur ces deux atomes à la fois (composés 5). Dans certaines conditions, on isole en outre le diphenylméthane 6, le tétraphénylthiirane 7 et le tétraphényléthylène 8. Aucun thiol de réduction n'a été décelé.

Action des organo-magnésiens dans le THF. Le Tableau 1 indique les pourcentages de produits isolés par CPV du mélange brut obtenu après action dans le THF des divers magnésiens suivie d'hydrolyse. En raison de son comportement particulier, le bromure de méthyl-magnésium sera examiné à part. On note une compétition entre la C et la S-addition avec les magnésiens lourds lorsque le mélange a pu être analysé par CPV. La réaction du bromure d'éthyl-magnésium sur la thiobenzophénone dans le THF a été choisie comme modèle. Nous avons fait varier le temps de réaction et le rapport des concen-

†Travail extrait de la thèse de Doctorat d'Etat de M. Dagonneau (Caen, 1973; N° d'enregistrement au C.N.R.S. AO 8571).

‡Terminologie introduite par Beak et Worley.³ L'addition thiophile désigne l'addition d'un réactif sur un atome de soufre doublement lié à un carbone.

§Les thiols 3 ne sont généralement pas isolables: on obtient après chromatographie les alcènes 4 résultant de la perte de H₂S.

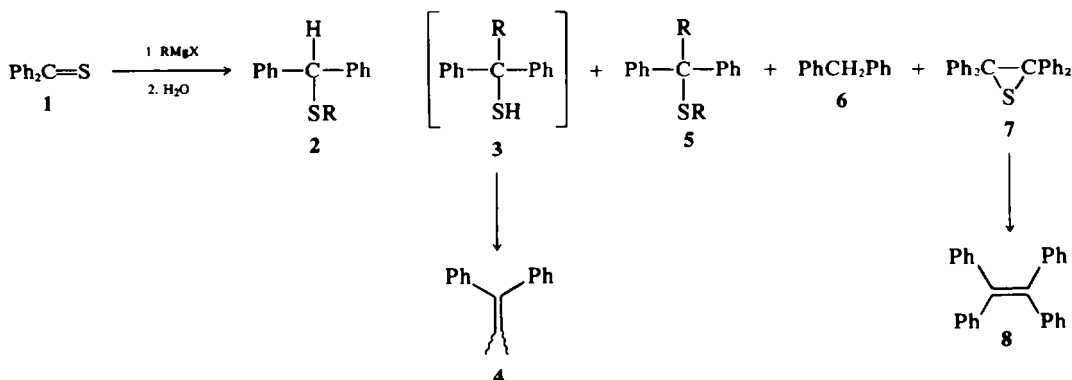


Tableau 1. Action des organo-magnésiens sur la thiobenzophénone dans le THF

R de RMgBr (a)	1	2(b)	4(c)
C ₂ H ₅	—	90 (72)	5
iso-propyle	12	63 (49)	25
n-propyle	—	88 (40)	9
t-butyle	—	(48)	—
n-butyle	—	20	80
néophentyle	60	25	—
iso-amyle	16	50	34
cyclopentyle	—	(21)	—
cycloheptyle	—	(14)	—
phényle	—	(25)	—
benzyle	—	(73)	—

*Le rapport organo-métallique/thiocétone est voisin de 5 dans tous les cas. La durée de contact des réactifs avant hydrolyse est fixée à 20 min.

*Les parenthèses indiquent le rendement en sulfure 2 après chromatographie sur colonne d'alumine. Dans les 4 derniers exemples ces composés ne peuvent être chromatographiés en phase vapeur où ils se décomposent.

*On note un dégagement de H₂S à l'hydrolyse dû à la décomposition du sulfure 3.

trations des réactifs. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

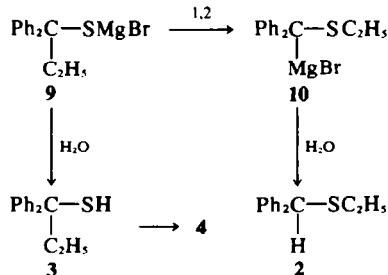
Influence du temps. Dans les conditions standard choisies (M/T = 5, addition normale: thiocétone sur magnésien) il y a augmentation du pourcentage du sulfure 2 au cours du temps. On a pu isoler, pour un temps de réaction court, l'alcène 4 correspondant à l'addition sur le carbone du reste organique de l'organo-magnésien, suivie de la perte de H₂S. Ce composé n'est plus décelable pour des temps de réaction plus longs. Beak et Worley ont montré dans un cas R = C₆H₅,^{5,6} que le magnésien 10, précurseur

Tableau 2. Action du bromure d'éthyl-magnésium sur la thiobenzophénone dans le THF

Durée	M/T (a)	1	2	4	5	6
10 min	5	—	87	8	—	5
30 min	5	—	90	5	—	5
1 h	5	—	95	—	—	5
24 h	5	—	95	—	—	5
47 h	~1	89	—	—	—	11
1 h	76	—	44	—	56	—

*Rapport [magnésien]/[thiocétone].

du sulfure 2 provient de l'attaque directe du groupe R sur le soufre et non d'un réarrangement 1,2 après attaque sur le carbone. Il est cependant permis de penser que le magnésien 9, correspondant à l'attaque de R = C₂H₅ sur le carbone se forme en faible proportion au début de la réaction, puis subit un réarrangement dont le mécanisme pourra être précisé ultérieurement. L'addition sur le soufre est donc ici assez lente pour être concurrencée par l'addition sur le carbone.



Influence du rapport M/T. Il faut plus de 1 mole de magnésien par mole de thiocétone 1 pour qu'on observe la formation de 2. On en conclut qu'une première molécule de magnésien est complexée avec la thiocétone*. Ceci est confirmé par la modification immédiate du spectre UV de cette thiocétone à l'addition (on passe de $\lambda_{\text{max}} = 316$ et 599 nm¹⁶⁻¹⁸ à $\lambda_{\text{max}} = 340^\dagger$ et 490 nm). Si le rapport M/T est très grand, on observe la formation du composé de double addition 5.

*De tels complexes ont été invoqués pour l'addition des organo-magnésiens sur les cétones,¹³⁻¹⁵

†La longueur d'onde d'absorption maximum en UV de ce complexe est sensiblement la même que celle des complexes formés avec les cétones.¹³⁻¹⁵

Tableau 3. Action du bromure de méthyl-magnésium sur la thiobenzophénone dans le THF

Durée	M/T	1(a)	2	4	5
20 min	10	—	—	35	65
2 h	10	—	—	—	100
20 h	10	—	—	—	100
1 h(b)	5	13	—	22	65
20 min(c)	2	41	19	22	18

*La thiobenzophénone complexée n'ayant pas réagi est régénérée à l'hydrolyse.

^bRéaction conduite à -70°C .

^cAddition inverse du magnésien à la thiocétone: la coloration bleue de cette dernière fait place brusquement à la coloration rouge du complexe en fin d'addition.

Cas du bromure de méthyl-magnésium. La réaction du bromure de méthyl-magnésium dans le THF fournit essentiellement le composé de double addition 5.* On a étudié l'influence du temps, de la température et de l'ordre d'addition des réactifs sur le pourcentage des produits finaux.

Si on ralentit la réaction (en opérant à basse température) ou si on hydrolyse rapidement, on peut mettre en évidence la formation de l'alcène 4 (provenant du thiol 3), c'est-à-dire la C-addition. L'addition inverse du magnésien à la thiocétone montre la formation à la fois de composés de S-addition 2, de C-addition (alcène 4) et de double addition 5, ce dernier étant cette fois en faible proportion. Comme avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, il semble qu'il y ait formation, à côté du magnésien de S-addition 10, du magnésien de C-addition 9, qui peut se réarranger. Une nouvelle attaque de CH_3MgBr sur 9 ou 10 conduit au composé de double addition.

Réactions dans l'éther. D'une manière générale, les rendements sont moins bons dans l'éther. On récupère souvent une forte proportion de thiobenzophénone après hydrolyse. Les halogénures (bromure ou iodure) de méthyl-

*Ces composés obtenus par action du bromure de méthyl-magnésium sur le groupe thiocarbonyle ont été décrits dans le cas de thiocétone aliphatiques⁷ et de la thiopivalophénone.⁹

magnésium, comme le bromure de méthyl-magnésium dans le THF, ont un comportement particulier: on obtient avec ces magnésiens le tétraphénylthiirane et/ou le tétraphényléthylène. Le tableau suivant résume les résultats obtenus avec $\text{R} = \text{CH}_3$ et C_2H_5 et les halogènes $\text{X} = \text{Br}$ et I , ainsi qu'avec le méthyl-lithium à titre de comparaison.

Tableau 4. Action des organo-magnésiens sur la thiobenzophénone dans l'éther

Organo-métallique (a)	durée	1	2	4	7 ou 8 (b)
CH_3MgI	2 h	40	55	—	5
—	2 h(c)	—	—	—	30
—	16 h	—	—	—	95
CH_3MgBr	2 h	72	23	—	—
—	16 h	—	—	—	81
CH_3Li	2 h	63	29	8	—
—	16 h	—	30	70	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$	2 h	47	53	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	2 h	80	20	—	—
—	2 h(c)	58	42	—	—
—	16 h	29	67	—	—

*Le rapport M/T est voisin de 5 dans tous les cas.

^bRendement calculé après essorage du produit brut. On isole souvent un mélange de thiirane 7 et d'éthylénique 8.

^cIrradiation UV.

Action des cadmiens. Afin de préciser le rôle du métal dans les diverses réactions, on a fait réagir deux organo-cadmiens: diéthyl-cadmium et dipropyl-cadmium sur la thiobenzophénone 1 dans le THF et dans l'éther.

Avec les organo-cadmiens, on favorise la formation de composés "secondaires" tels que le diphenylméthane 6 et le tétraphénylthiirane 7, surtout lorsque la réaction a lieu dans l'éther. On note, dans le cas du diéthyl-cadmium en réaction dans le THF, une attaque sur le soufre (composé 2) dans un premier temps; si on laisse la réaction se poursuivre, la thiobenzophénone encore présente dans le milieu réagit plus lentement pour donner de plus le composé de C-addition (isolé sous forme d'alcène 4).

Tableau 5. Action des organo-cadmiens sur la thiobenzophénone

Cadmien R_2Cd (a)	Solvant	Durée	1 (b)	2	4	6	7 (c)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$	THF	30 min	60	30	—	10	—
—	THF	1 h	50	30	11	3	6
—	éther	30 min	—	—	—	—	90
$(\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{Cd}$	THF	30 min	43	20	—	37	—
—	éther	30 min	37	—	—	63	—

*M/T ~ 2.

^bLa coloration bleue de la thiobenzophénone réapparaît en général à l'hydrolyse.

^cRendement calculé après essorage du produit brut.

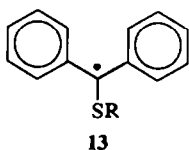
Tableau 6. Action des organo-magnésiens sur deux thiobenzophénones substituées

Thiocétone	magnésien	solvant	durée (min)	11 ou 12	2	4	6
11	C ₂ H ₅ MgBr	THF	15	—	94	—	—
	iso-C ₃ H ₇ MgBr	THF	15	5	78	7	10
	n-C ₃ H ₇ MgBr	éther	15	56	18	—	21
12	C ₂ H ₅ MgBr	THF	10	35	30	20	15
	—	éther	30	56	29	7	—

Action de quelques organo-magnésiens sur deux thiobenzophénones substituées. Nous avons étudié l'action de quelques organomagnésiens sur la diméthyl-3,4 thiobenzophénone 11 et la méthoxy-4 thiobenzophénone 12.

Si on substitue un des noyaux aromatiques de la thiobenzophénone par des groupes électrodonneurs, on augmente le caractère négatif du soufre et corrélativement on facilite l'addition sur le carbone. L'influence de deux méthyles en position 3 et 4 est négligeable, par contre un groupe méthoxy en 4 favorise nettement l'addition sur le carbone.

Résonance paramagnétique électronique. Les solutions de thiobenzophénone 1, mélangées aux magnésiens ou aux cadmiens fournissent un spectre de RPE bien résolu à 20° dès le début de la réaction dans l'éther ou le THF. Nous avons vérifié qu'il ne s'agit pas de l'anion-radical de la thiobenzophénone, déjà décrit.^{16,17} De plus, les spectres diffèrent selon le groupe R du magnésien. Nous avons montré précédemment¹² que le radical observé est l'alkylthiodiphénylméthyle 13*, le groupe R correspondant à celui du magnésien RMgX utilisé.



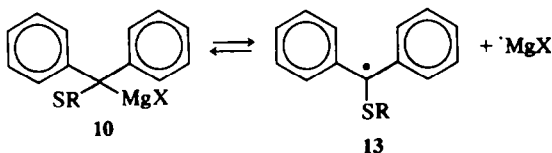
Ces radicaux sont stables au moins un mois en tube scellé conservé à température ambiante pour

*Un radical similaire est observé au cours de la réaction des organo-magnésiens sur d'autres thiocétones.^{18,19}

†Un spectre de RPE bien résolu, mais non interprété a été observé au cours de la réaction.

R = CH₃. Les concentrations en spins sont généralement assez faibles et correspondent à environ 0.1% de radicaux par rapport à la thiocétone mise en jeu.¹² Le rapport M/T le plus favorable à l'observation d'un signal de RPE correspond aux conditions expérimentales des réactions préparatives (M/T ≈ 5). Si on augmente ce rapport, le signal disparaît rapidement. Le méthyl-lithium en réaction avec la thiobenzophénone fournit un spectre mal résolu possédant de nombreuses raies.

On admet généralement que les espèces paramagnétiques mises en évidence par RPE au cours de réactions d'organo-magnésiens sur les cétones aromatiques sont des anions-radicaux du type cétyle.^{14,20-22} Dans le cas des thiocétones, le radical obtenu est très différent: il s'agit d'un radical neutre (possédant éventuellement une contrepartie radicalaire sous forme [•]MgX) provenant de la dissociation homolytique du magnésien correspondant.^{12,18,19}

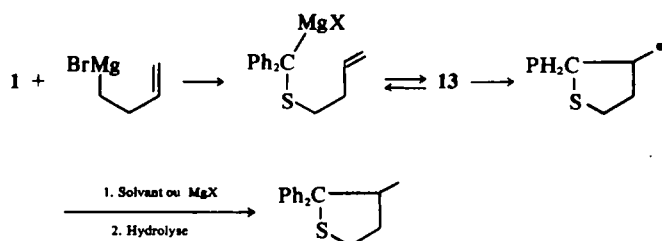


La réaction du bromure de buten-3-yl-magnésium conduit uniquement au composé de cyclisation explicable par l'évolution du radical† dans le milieu selon le schéma suivant.

La cyclisation de tels radicaux est connue,⁴ de plus un mécanisme radicalaire semblable a pu être proposé, parmi d'autres possibles, pour la cyclisation de magnésiens δ-éthyléniques.²³

DISCUSSION

A l'occasion d'une précédente publication,⁹ nous avons proposé un schéma réactionnel général de



l'action des organo-magnésiens sur le groupe thiocarbonyle des thiocétones. Nous nous proposons d'étayer et de préciser ce mécanisme par les observations faites sur la thiobenzophénone. Tout d'abord, on doit noter que l'addition du reste R d'un magnésien sur l'hétéro-atome a été observée avec le groupe carbonyle dans un cas particulier: la phénanthrène-quinone.²² Un mécanisme radicalaire, basé sur la présence de semi-quinones a été proposé.

Lumbroso et Andrieu²⁴ ont montré, par des mesures de moments dipolaires, que le moment de polarisation du groupe thiocarbonyle (~ 0.3 D) est dirigé du soufre vers le carbone; la charge négative du soufre serait, en module, très inférieure à celle de l'oxygène du carbonyle. Par ailleurs, Julg et coll ont montré, à l'aide d'une méthode LCAO, que le moment dipolaire π (~ 0.8 D) est dirigé du soufre vers le carbone.²⁵ la polarité du groupe thiocarbonyle est inversée par rapport à celle du groupe carbonyle: $C^-—S^+$ au lieu de $C^+—O^-$. Ces auteurs ont par la suite déterminé les densités de charge sur les atomes du groupe thiocarbonyle: elles sont plus faibles (0.13) que celles du groupe carbonyle (0.24), ce qui favoriserait les réactions radicalaires.²⁶ Ce renversement des polarités peut expliquer l'addition des organo-métalliques sur le soufre du groupe thiocarbonyle. Les deux phényles de la thiobenzophénone favorisent encore cette orientation par effet $-I$, ce qui peut rendre compte de l'absence de réduction avec les magnésiens "réducteurs"*: la coordination du soufre avec le magnésium ne peut avoir lieu selon le mécanisme de Whitmore,²⁷ récemment vérifié par Fauvroux sur les cétones.²⁸

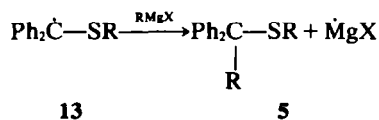
La présence de composés de S-addition 2 et de C-addition 3 montre la dualité de l'attaque de $RMgX$ selon les deux voies α et β .

Le passage du magnésien 9 au magnésien 10 observé dans plusieurs cas s'explique par une cou-

pure homolytique de la liaison métal-soufre dans le composé 9 (éventuellement induite par les radicaux 13 présents dans le milieu), suivie d'un réarrangement conduisant au radical 13, plus stable et, de là, au magnésien 10.

Le concept d'acides et de bases durs et mous (HSAB),²⁹ que nous avons précédemment utilisé,⁹ peut s'appliquer aux réactions sur le soufre du thiocarbonyle. L'atome de soufre divalent est un centre électrophile (acide) mou qui réagira plus facilement avec les bases molles (fortement polarisables), les réactions seront contrôlées par les orbitales frontières. L'ordre de mollesse relative des magnésiens a été établi dans le cas de l'action sur les sels de pyrylium dans l'éther:³⁰ $RMgI$ est plus mou que $RMgBr$. C'est bien ce qui est observé avec la thiobenzophénone 1: en 2 h avec CH_3MgI^\ddagger on obtient 55% de produit de S-addition 2 et 23% avec CH_3MgBr dans les mêmes conditions, il en est de même avec C_2H_5MgX , $X = I$ ou Br où on a respectivement 53 et 20% de S-addition (Tableau 4). Le concept HSAB peut être étendu aux métaux des organo-métalliques: l'ion Li^+ est plus dur que Mg^{2+} ,³¹ en conséquence le reste R de l'organo-lithien sera plus dur que celui de l'organo-magnésien. Ceci explique que l'addition sur le carbone soit observée avec le méthyl-lithium (Tableau 4 et résultats publiés).⁹ Avec les cadmiens dans l'éther, on obtient essentiellement les composés 6 ou 7 et aucune comparaison valable ne peut être faite.

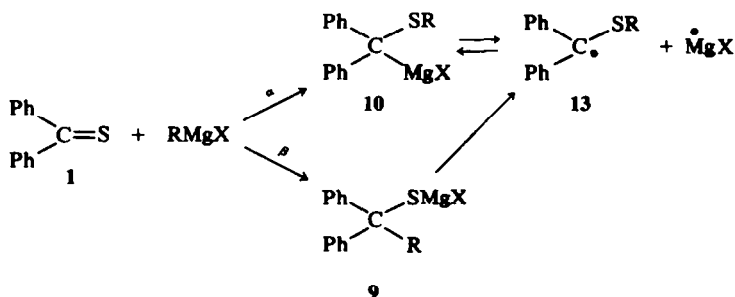
L'obtention des composés de double addition 5 est totalement inexplicable selon un mécanisme ionique. Ils sont isolés essentiellement dans le THF par réaction du bromure de méthyl-magnésium lorsque l'addition est normale; le rendement en composé 5 diminue nettement par addition inverse (Tableau 3). Cette réaction est favorisée, avec $R = C_2H_5$, par un fort excès de magnésien \ddagger (Tableau 2 et travaux précédents⁹). On peut supposer une attaque du radical 13 sur le magnésien, conduisant au composé 5:



*Toutes les autres thiocétones étudiées subissent la réduction.⁷⁻⁹

†Ces comparaisons ne peuvent être faites que pour les réactions effectuées dans l'éther. Les iodures d'alkyl-magnésium ne se font pas dans le THF.

‡Il est probable qu'un excès de magnésien augmente le nombre de radicaux initiateurs issus d'impuretés paramagnétiques contenues à l'état de traces dans le magnésium.^{14, 12}

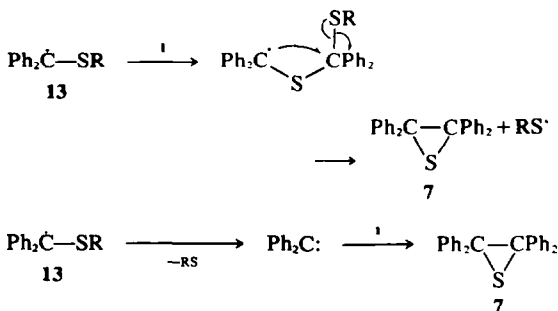


On ne peut cependant exclure la possibilité d'une attaque sur le magnésien **9** résultant de l'addition sur le carbone. Le comportement ultérieur des radicaux MgX n'a pas été élucidé, ils contribuent probablement à l'initiation des coupures homolytiques observées.

Les composés **7** et **8** (le second résultant de la désulfuration du premier par le magnésien* ou lors des opérations d'extraction) sont obtenus uniquement dans l'éther, dans les cas où il reste dans le milieu de la thiocétone (complexée) disponible. Beak et Worley ont montré, dans le cas de deux thiobenzophénones substituées,⁶ que si la concentration de la thiocétone est augmentée par rapport à celle de l'organo-métallique, on favorise la formation de thiirane. Ils proposent un mécanisme ionique impliquant une attaque d'une molécule de thiocétone par le carbanion résultant de la S-addition.

Le radical **13**, présent dans le milieu, peut se former aux dépens du magnésien **10**, de plus, l'irradiation UV augmente considérablement le rendement en thiirane **7**. Par ailleurs, ce rendement est excellent (90%) par réaction du diéthylcadmium dans l'éther en 30 min alors qu'il faut 16 h avec les halogénures de méthyl-magnésium (on ne l'observe pas avec les halogénures d'éthylmagnésium, ni avec le méthyl-lithium) (Tableaux 4 et 5). Les coupures homolytiques C-métal (donc la formation du radical **13**) étant favorisés dans l'ordre $Li < Mg < Cd$, ces observations sont plutôt en faveur d'un mécanisme radicalaire. On a alors deux possibilités: (a) Attaque de la thiocétone **1** par le radical **13** et perte du radical thiyle RS^{\cdot} par cyclisation. (b) Formation, à partir de **13**, du carbène $Ph_2C:$ qui peut s'additionner à une molécule de thiocétone.

Seebach et Beck²⁴ ainsi que Oae et coll²⁵ ont montré que le radical *tris*(phénylthio)méthyle peut perdre un radical phénylthiyle pour donner le carbène correspondant. Le radical alkylthiodiphénylméthyle **13** étant un carbénoïde comparable, on peut envisager une même coupure. Le



*Bordwell et coll ont montré que les thiiranes sont désulfurés par les composés organo-lithiens.³³

radical RS^{\cdot} , obtenu selon l'une ou l'autre des voies a ou b peut être un agent de transfert de chaîne efficace, permettant la régénération du radical **13** aux dépens du magnésien **10**.

Il est assez difficile de rendre compte de la présence des diarylméthanés **6**. Cependant, il est possible qu'ils résultent de la désulfuration des thiobenzophénones par l'organo-métallique indépendamment des autres réactions.

PARTIE EXPERIMENTALE

A l'exception des composés **3**, non isolés, tous les composés cités ont fourni des résultats analytiques (C, H, S) correspondant à leur formule à $\pm 0.3\%$ au plus. Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Micro-analyse du CNRS à Caen. *Spectres de RMN*: enregistrés avec un appareil Varian A 60 D; les produits sont en solution dans CCl_4 et le TMS est utilisé en référence interne. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS ($\delta = 0$) (s: singulet; t: triplet; q: quadruplet; sept: septuplet; m: multiplet ou massif). Les spectres obtenus sont compatibles avec les structures proposées. Nous indiquons uniquement les signaux les plus caractéristiques. *Spectres UV*: Enregistrés avec un appareil Unicam SP 700. *Chromatographies en phase vapeur*: Les chromatographies ont généralement été effectuées sur un appareil Varian 1800 ou 2700 équipé de colonnes de 20' de long et 3/8" de diamètre remplies de 40 ou 10% de méthyl-silicone (SE 30) imprégné sur Chromosorb W AW 45/60. Le gaz porteur est l'hydrogène. La température du four varie de 210 à 250°. Les irradiations ont été effectuées dans un réacteur de 250 cm³ en quartz, éclairé par une lampe de 100 W Hanovia (moyenne pression). *Spectres de RPE*: Enregistrés avec un appareil Varian V-4502 fonctionnant en bande X. Les échantillons, contenus dans des tubes de quartz, sont soit prélevés dans le mélange réactionnel à l'aide d'une seringue, soit préparés par addition d'une soln de thiocétone à une soln. de magnésien. Nous avons vérifié que la magnésien ou la thiocétone seuls ne donnent aucun signal.

Thiocétones. Thiobenzophénone 1, préparée selon.³⁶ *Diméthyl-3,4 thiobenzophénone 11*: on fait passer un courant de H_2S et de HCl secs pendant 8 h dans une soln de 10 g de diméthyl-3,4 benzophénone dans 200 cm³ d'alcool absolu. La soln bleu foncé est versée dans une ampoule contenant 200 cm³ d'eau glacée et 200 cm³ d'éther de pétrole, de façon à faire passer rapidement le produit attendu dans la phase organique. La soln étherée est séchée et distillée et l'huile résiduelle est chromatographiée sur alumine neutre (éluant: éther de pétrole), Rt 65%, F = 35-36°. Méthoxy-4 thiobenzophénone **12**, préparée selon.³⁷

Organo-métalliques. Les réactions sont faites sous atmosphère d'azote. On prépare en général une soln normale de magnésien dans le THF (distillé sur $LiAlH_4$ au moment de l'emploi) ou l'éther (séché sur sodium) selon la méthode classique (on distille éventuellement une partie du solvant pour éliminer tout excès d'halogénure).

Afin d'obtenir des réactions reproductibles, les halogénures de méthyl et d'éthyl-magnésium ont été préparés selon.³⁸ Le bromure de méthyl-magnésium est préparé en faisant passer un lent courant gazeux de bromure de méthyle dans 50 cm³ de solvant recouvrant

0-05 mole de magnésium. La soln environ N est dosée selon.³⁹ Les cadmiens sont préparés selon.⁴⁰

Réaction des thiocétones 1, 11, 12 avec les organo-métalliques. On ajoute goutte à goutte 0-01 mole environ de thiocétonone purifiée en solution dans le même solvant que l'organo-métallique: la coloration passe du bleu au rouge et persiste ainsi plusieurs heures. Le mélange est agité sous atmosphère d'azote jusqu'à l'hydrolyse qui est faite à l'aide d'une soln saturée de NH_4Cl pour les magnésiens et les lithiens et d'une soln de NaHCO_3 à 10% pour les cadmiens. La phase organique est extraite deux fois à l'éther et séchée sur sulfate de sodium. Les produits obtenus après évaporation du solvant sont séparés par CPV ou chromatographiés sur aumaine neutre (activité I). Les solides sont cristallisés dans l'éther de pétrole.

Synthèses indépendantes. Sulfures 2. On réduit la thiobenzophénone 1 (0-01 mole) par LiAlH_4 (0-04 mole) dans l'éther, le diphenylméthanthiol obtenu après hydrolyse est ajouté à un équivalent d'éthanolate de sodium dans l'alcool, le mélange est porté au reflux 2 h. On refroidit vers 0° puis ajoute un excès d'iodure d'alkyle. On laisse revenir à température ambiante. Le sulfure 2 seul obtenu est identifié (RMN, IR, CPV) à celui qui est isolé par action du magnésien. On a ainsi préparé le sulfure de benzhydryle et de méthyle et le sulfure de benzhydryle et d'éthyle.

RMN: sulfures 2 dérivés de la thiobenzophénone 1. (δ_1 = déplacement chimique du proton du benzhydryle, δ_2 = déplacement chimique du proton porté par le carbone en α du soufre). R = CH_3 , δ_1 = 4-97(s), δ_2 = 1-88(s); R = C_2H_5 , δ_1 = 5-10(s), δ_2 = 2-88(q); R = *iso*- C_3H_7 , δ_1 = 5-12(s), δ_2 = 2-63(sept), F = 60-62°; R = *t*- C_4H_9 , δ_1 = 5-13(s), F = 43-44°; R = néopentyle, δ_1 = 5-03(s), δ_2 = 2-27(s), F = 37°; R = phényle, δ_1 = 5-38(s), F = 71-73°; R = benzyle, δ_1 = 4-87(s), δ_2 = 3-48(s), F = 63-66°; R = *n*- C_7H_{15} , δ_1 = 5-09(s), δ_2 = 2-30(t); R = *n*- C_8H_{17} , δ_1 = 5-07(s) δ_2 = 2-3(m); R = *iso*-amyle, δ_1 = 5-03(s), δ_2 = 2-33(t); R = cyclopentyle, δ_1 = 5-10(s), δ_2 = 2-8(m), F = 43°; R = cycloheptyle, δ_1 = 5-10(s), δ_2 = 2-6(m).

Sulfures 2 dérivés de la diméthyl-3,4 thiobenzophénone 11. R = C_2H_5 , δ_1 = 5-05(s), δ_2 = 2-41(q); R = *iso*- C_3H_7 , δ_1 = 5-05(s), δ_2 = 2-62(sept); R = *n*- C_3H_7 , δ_1 = 5-0(s), δ_2 = 2-31(t).

Sulfure 2 dérivé de la méthoxy-4 thiobenzophénone 12. R = C_2H_5 , δ_1 = 5-08(s), δ_2 = 2-33(q).

Thiols 3. Ces composés perdent rapidement H_2S et ne sont pas isolables. Nous avons pu observer par RMN le diphenyl-1,1 pentanethiol: δ_{SH} = 2-67, le signal disparaît par addition de D_2O .

Alcènes 4. Le diphenyl-1,1 éthylène, le diphenyl-1,1 propène et le diphenyl-1,1 méthyl-2 propène sont identiques à ceux décrits dans la littérature.⁴¹ Les autres alcènes sont préparés par action de magnésiens convenables sur les diarylcétones correspondantes dans l'éther. Les alcools tertiaires obtenus sont déshydratés par distillation.

RMN. (δ = déplacement chimique du proton vinylique): diphenyl-1,1 butène, δ = 6-0(t); diphenyl-1,1 pentène, δ = 6-03(t); diphenyl-1,1 méthyl-4 pentène, δ = 6-07(t); (diméthyl-3,4 phényl)-1 phényl-1 méthyl-2 propène, δ_{CH_3} = 1,79(s); (méthoxy-4 phényl)-1 phényl-1 propène, deux isomères Z et E (40%-60%) δ = 6-05(q) et δ = 6-12(q) $F_{\text{mét}}$ = 51-52°.

Composés de double addition 5. RMN: on indique uniquement les déplacements chimiques des protons les plus proches portés par le substituant R du carbone (δ_1) et

par le substituant R du soufre (δ_2). R = CH_3 , δ_1 = 1-74(s), δ_2 = 1-98(s); R = C_2H_5 , δ_1 = 2-02(q), δ_2 = 2-32(q).

Diarylméthanés 6. Les diarylméthanés correspondant aux thiocétones 11 et 12 sont préparés par réduction des cétones selon Wolff-Kishner: L'hydrazone est préparée d'après⁴² et sa décomposition est faite d'après.⁴³

RMN: (diméthyl-3,4 phényl) phényl méthane, δ_{CH_3} = 3-88(s), F = 30-32°; (méthoxy-4 phényl) phényl méthane, δ_{CH_3} = 3-90(s). Ce dernier composé est reméthylé par du sulfate de méthyle sur le produit de réduction brut.

REFERENCES

- 1 A. Schönberg, *Ber.* **58**, 1796 (1925)
- 2 A. Schönberg, A. Rosenbach et O. Schütz, *Ann.* **454**, 37 (1927)
- 3 W. Bergmann et D. Wagenberg, *Ber.* **63**, 2585 (1930)
- 4 A. Schönberg, E. Singer, E. Frese et K. Praefcke, *Ber.* **98**, 3311 (1965)
- 5 P. Beak et J. W. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4142 (1970)
- 6 P. Beak et J. W. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 597 (1972)
- 7 D. Paquer et J. Vialle, *C. R. Acad. Sc., Paris* **275**, 589 (1972)
- 8 M. Dagonneau, D. Paquer et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1699 (1973)
- 9 M. Dagonneau, *C. R. Acad. Sc. Paris* **276**, 1683 (1973)
- 10 P. Metzner et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1703 (1973)
- 11 M. Dagonneau et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.* 2067 (1972)
- 12 M. Dagonneau, J. F. Hemidy, D. Cornet et J. Vialle, *Tetrahedron Letters* 3003 (1972)
- 13 N. M. Bikales et E. I. Becker, *Chem. and Ind.*, **45**, 1831 (1961)
- 14 J. Billet et S. G. Smith, *J. Am. chem. Soc.* **90**, 4108 (1968)
- 15 J. Billet et S. G. Smith, *Tetrahedron Letters* 4467 (1969)
- 16 L. Lunazzi, G. Maccagnani, G. Mazzanti et G. Placucci, *J. Chem. Soc. (B)* 162 (1971)
- 17 H. C. Heller, *J. Am. chem. Soc.* **89**, 4288 (1967)
- 18 M. Dagonneau et J. Vialle, *Tetrahedron Letters* 3017 (1973)
- 19 M. Dagonneau, P. Metzner et J. Vialle, *Tetrahedron Letters* 3675 (1973)
- 20 K. Maruyama, *Bull. chem. Soc. Japan* **37**, 897 (1964)
- 21 J. F. Fauvarque et E. Rouget, *C. R. Acad. Sc. Paris* **267**, 1355 (1968)
- 22 C. Blomberg, H. H. Grootveld, T. H. Gerner et F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.* **24**, 549 (1970)
- 23 W. C. Kossa, Jr., T. C. Rees et H. G. Richey, Jr., *Tetrahedron Letters* 3455 (1971)
- 24 H. Lumbroso et C. Andrieu, *Bull. Soc. chim. Fr.* 3201 (1966)
- 25 A. Julg, M. Bonnet et Y. Ozias, *Theoret. chim. Acta (Berlin)* **17**, 49 (1970)
- 26 A. Julg et M. Benard, *III^e Coloquio internacional del Químicos Cuanticos*, Grenade (1971)
- 27 M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard reactions of Non Metallic Substances*, New York, Prentice Hall (1954)
- 28 B. Denise, J. Ducom et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.* **990** (1972)
- 29 R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1827 (1967)
- 30 O. Chalvet, C. Decoret, J. Dreux, A. Safieddine et J. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.* 716 (1972)
- 31 J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.* 3871 (1968)

- ³²E. C. Ashby, F. W. Walker et H. M. Neumann, *Chem. Comm.* 330 (1970)
- ³³F. G. Bordwell, H. M. Anderson et B. M. Pitts, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1082 (1964)
- ³⁴D. Seebach et A. K. Beck, *Tetrahedron Letters* 1933 (1970)
- ³⁵K. Uneyama, T. Sadakage et S. Oae, *Tetrahedron Letters*, 5193 (1969)
- ³⁶B. F. Gofton et E. A. Braude, *Org. Synth.* 35, 97 (1955)
- ³⁷N. Lozac'h et G. Guillouzo, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1224 (1957)
- ³⁸S. G. Smith et J. Billet, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6948 (1967)
- ³⁹H. Gilman, E. A. Zoeller et J. B. Dickey, *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1576 (1929)
- ⁴⁰R. Jones, W. J. Kaufmann, E. J. Goller, *J. Org. Chem.* 36, 186 (1971)
- ⁴¹R. van der Linde, O. Korver, P. K. Korver, P. J. van der Haak, J. U. Veenland et Th. J. de Boer, *Spectrochim. Acta*, 25, 1893 (1965)
- ⁴²Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3301 (1949)
- ⁴³W. Nagata et H. Itazaki, *Chem. and Ind.*, 1194 (1964)
- ⁴⁴M. Julia et M. Maumy, *Bull. Soc. chim. Fr.* 2415 (1969) et réf. cit.