

## Utilisations synthétiques d'une électrode soluble au soufre en électrochimie organique. V. Création de l'enchaînement CSSSC par réaction de l'électrophile S<sup>2+</sup> avec des thiols ou des thiolates

Quang Tho Do<sup>1</sup>, Driss Elothmani<sup>1</sup>, Jacques Simonet<sup>2</sup>, Georges Le Guillanton<sup>1\*</sup>

*Laboratoire d'électrochimie organique, URA CNRS 439,*

<sup>1</sup> *Université catholique de l'Ouest, BP 808, 49008 Angers,*

<sup>2</sup> *Université de Rennes-I, BP 25A, 35042 Rennes, France*

(Reçu le 6 novembre 1995; accepté le 23 février 1996)

**Résumé** — Le cation S<sup>2+</sup> préparé par oxydation d'une électrode-carbone soufre portée à un potentiel de 2,0 V (vs ECS), est susceptible de réagir avec des thiols (ou thiolates) pour conduire à des mélanges de polysulfures où le trisulfure est le produit principal. La réaction est plus sélective que celle utilisant les nucléophiles S<sub>y</sub><sup>2-</sup>, électrogénérés à partir de la même électrode utilisée en cathode, avec des halogénures d'alkyle.

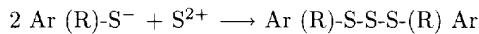
**électrode carbone-soufre / électrode sacrificielle / cation soufre / trisulfure organique**

**Summary** — Use of a sacrificial-sulfur electrode in electroorganic chemistry. V. Formation of the sequence CSSSC from S<sup>2+</sup> and thiols or thiolates. At a working potential of about +2.0 V (vs SCE) the carbon-sulfur electrode is a source of the electrogenerated cation S<sup>2+</sup>. In organic media, this electrophile reacts with thiols (or thiolates) to give a mixture of polysulfides of which the trisulfide is the main product. The reaction between electrogenerated S<sub>y</sub><sup>2-</sup> and alkyl halides is less selective.

**carbon-sulfur electrode / sacrificial electrode / sulfur cation / organic trisulfide**

Dans une précédente publication [1] nous avons montré que l'utilisation d'une anode soluble carbone-soufre permettait de préparer des quantités importantes de l'électrophile S<sup>2+</sup> dans des solvants organiques. Ce cation mis en réaction avec des composés aromatiques conduisait à des monosulfures par substitution électrophile.

Dans ce mémoire nous montrerons que les cations de soufre S<sup>2+</sup> peuvent aussi réagir avec des nucléophiles du type Ar(R)SH ou Ar(R)S<sup>-</sup> pour conduire à des trisulfures, produits présentant un intérêt certain. Des résultats préliminaires ont déjà été publiés [2-5].



Les polysulfures R-S<sub>x</sub>-R, où x peut prendre des valeurs habituelles 3 à 8, ont une grosse importance industrielle. Ils sont notamment utilisés comme additifs dans les huiles lubrifiantes [6-9] puisqu'ils possèdent de faibles propriétés corrosives vis-à-vis du cuivre [10], comme additifs pour rehausser l'odeur des parfums [11], comme ingrédients actifs des acaricides [12], et comme agent de sulfuration de catalyseurs [13]; ils peuvent aussi servir d'intermédiaires dans la préparation de thiols aromatiques [14].

Dans l'industrie les mélanges de polysulfures sont le plus souvent utilisés tels qu'ils sont obtenus, alors que très souvent c'est une très haute teneur en trisulfure qui est recherchée. Dans la littérature on trouve de nombreuses méthodes qui permettent d'obtenir des mélanges plus ou moins riches en trisulfures. Les thiols peuvent réagir avec les chlorures de soufre [15-17], avec le soufre S<sub>8</sub> en présence d'agents basiques (amines) [16, 18-20] ou réduire SO<sub>2</sub> [21]. Ils sont aussi préparés à partir de dérivés halogénés par réaction avec le soufre S<sub>8</sub> en milieu basique [22-25], avec Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> en présence d'un catalyseur de transfert de phase [26], ou avec les thiosulfates [27]. Les rendements sont très variables. Une méthode pourra donner un excellent rendement pour un trisulfure donné et être très décevante avec un groupement R (ou Ar) différent.

Par rapport à toutes ces méthodes déjà décrites, nous présentons une méthode originale pour préparer assez sélectivement les trisulfures, par simple réaction des cations du soufre S<sup>2+</sup> avec des thiols. Nous verrons qu'il est plus avantageux de préparer S<sup>2+</sup> par oxydation de l'anode carbone-soufre que par oxydation du soufre dissous. Nous avons vérifié que cette méthode est plus sélective que celle qui consiste à faire réagir les anions

\* Correspondance et tirés à part

électrogénérés  $S_y^{2-}$  à partir d'une cathode carbone-soufre, sur des halogénures d'alkyle.

### Réaction du cation S<sup>2+</sup> avec des thiols

## *Préparation du cation $S^{2+}$ à partir de l'anode soluble carbone-soufre*

Bien que les thiols soient oxydables à des potentiels fortement positifs, ils le sont avant le potentiel d'oxydation du soufre. Pour cette raison la réaction est conduite en deux étapes.

La première étape, électrochimique, permet de préparer les cations  $S^{2+}$  par oxydation d'une anode soluble carbone-soufre soit en fixant son potentiel à environ 2,0 V (vs ECS, mode potentiostatique), soit en fixant l'intensité (20 mA, densité de courant 1,5 mA/cm<sup>2</sup>, mode galvanostatique).

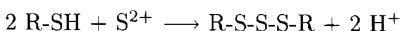
Après interruption de l'électrolyse, le thiol approprié est ensuite ajouté, soit seul, soit avec une quantité stœchiométrique d'une base organique : la triéthylamine, soit sous forme de thiolate de sodium (préparé par action de l'éthanolate de sodium sur le thiol). Pour certains thiols plusieurs protocoles ont été testés afin d'obtenir une meilleure sélectivité en trisulfure, ils sont précisés dans les tableaux de résultats.

Plusieurs solvants et électrolyte-supports ont été essayés. Les rendements observés sont sensiblement les mêmes avec les couples  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -*n*Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,2 M ou CH<sub>3</sub>CN-TEAP 0,1 M.

Lors des premiers essais le thiol était ajouté seul dans la solution contenant  $S^{2+}$ . Par la suite il a été ajouté avec une quantité stœchiométrique de triéthylamine et nous avons constaté une progression sensible du rendement, de 57 à 84 % pour le  $nC_3H_7-SH$ , de 71 à 84 pour le  $n-C_4H_9-SH$ , de 83 à 97 % pour le phénylméthanethiol. Si le thiol est ajouté sous forme de thiolate de sodium, le rendement observé est identique à celui déterminé en présence de triéthylamine.

Lors de l'utilisation de  $S^{2+}$  pour préparer des monosulfures à partir de dérivés aromatiques par substitution électrophile [1], nous avions constaté que la présence d'acide trichloroacétique introduit dès le début de l'électrolyse, stabilisait l'espèce  $S^{2+}$  et le rendement s'en trouvait amélioré. Ici nous avons constaté au contraire que la présence de cet acide diminuait la sélectivité de la réaction en favorisant la formation du disulfure résultant de l'oxydation du thiol. Dans un tel milieu il semble que le cation  $S^{2+}$  joue avant tout un rôle d'oxydant.

Le schéma réactionnel théorique est le suivant :



mais contrairement à la stoichiométrie apparente de la réaction, les produits R-S<sub>2</sub>-R et R-S<sub>4</sub>-R sont détectés par spectrométrie de masse et par chromatographie. Toutefois, le produit R-S<sub>3</sub>-R est majoritaire. Le mélange a été dosé par chromatographie CLHP, par voltammetrie cyclique ou par RMN lorsque cela était possible.

Etant donné que les réactions ne sont jamais totalement sélectives, conduisant à un mélange de polysulfures, mais afin de pouvoir faire une comparaison

pour la même condensation réalisée dans des conditions expérimentales différentes, le rendement de la réaction est calculé d'une manière arbitraire comme si le trisulfure était le produit unique.

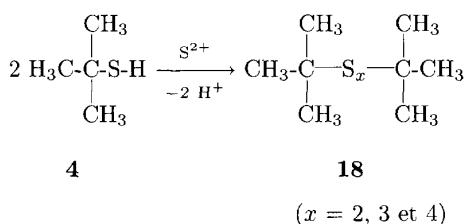
Nous pensons que les di et tétrasulfures proviennent d'une réaction d'oxydoréduction initiée par le cation  $S^{2+}$ , selon un mécanisme non encore élucidé, plutôt que par formation de cations complexes du type  $S_x^{2+}$  provenant d'une réaction en solution entre  $S^{2+}$  et  $S_8$ . Si une telle interaction intervenait nous aurions dû observer des différences de rendement en fonction du potentiel de travail choisi pour électrogénérer  $S^{2+}$ , or pour le 4-méthylbenzénethiol pris comme exemple, on ne met pas en évidence de différences dans la distribution des produits lorsque le potentiel de travail varie de 1,9 à 2,3 V.

#### • Réaction avec des thiols aliphatiques

Nous avons étudié la réaction entre  $S^{2+}$  et les thiols aliphatiques suivants : propane-1-thiol **1**, butane-1-thiol **2**, butane-2-thiol **3**, 2-méthylpropane-2-thiol (*tert*-butylthiol) **4** et 2-méthylbutane-2-thiol **5**, en insistant tout particulièrement sur le *tert*-butylthiol à cause de l'importance industrielle des tri et polysulfures correspondants [7-9, 13, 28].

Contrairement à ce que nous avions observé lors de la réaction entre le cation  $S^{2+}$  et des dérivés aromatiques, formation exclusive d'un monosulfure, ici la réaction de  $S^{2+}$  avec les thiols ou thiolates n'est jamais totalement sélective puisqu'à côté du trisulfure attendu il se forme toujours une certaine quantité de di et de tétrasulfure.

Dans une expérience type le *tert*-butylthiol **4** additionné d'une quantité stoechiométrique de triéthylamine a été mis en réaction avec les cations du soufre générés par électrolyse dans le milieu CH<sub>3</sub>CN/TEAP 0,2 M sous une densité de courant de 2,5 mA.cm<sup>-2</sup> (*Q* = 4400 C). On isole une huile jaune **18** qui a été analysée par spectrographie de masse, chromatographie liquide, RMN et voltammetrie cyclique, comme étant un mélange de di, tri et térasulfure.

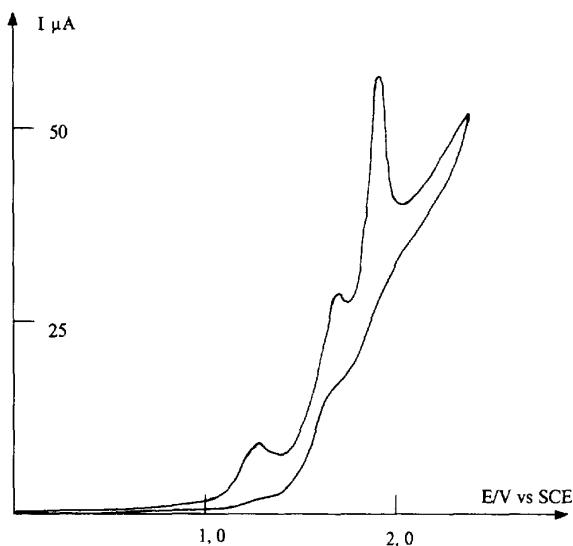


L'analyse par RMN repose sur le travail de Freeman et Lee [29] permettant d'attribuer les déplacements chimiques des protons des groupements méthyle dans les di, tri et tétrasulfures, respectivement 1,32, 1,36 et 1,40 ppm.

Par voltammetrie cyclique nous avons aussi constaté la présence de trois pics identifiés comme étant les potentiels d'oxydation des disulfure, trisulfure et térasulfure de di-*tert*-butyle (fig 1 et tableau I). Il n'y a pas de confusion possible avec une présence éventuelle du *tert*-butylthiol ou du soufre, car leurs pics d'oxydation sont observés dans le même milieu, respectivement à 2,1 V et 2,3 V.

**Tableau I.** Analyse d'un mélange de polysulfures (*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-S<sub>x</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-*tert*).

	t-Bu-S <sub>2</sub> -t-Bu	t-Bu-S <sub>3</sub> -t-Bu	t-Bu-S <sub>4</sub> -t-Bu	
Spectrométrie de masse { (150 °C, 70 eV)	masse calculée masse mesurée	178,08499 178,0866	210,05706 210,0581	242,02913 242,0296
Détermination par CLHP (méthanol/eau : 90/10)		9 %	37 %	54 %
Détermination par RMN du proton		17 % 1,32 ppm	28 % 1,36 ppm	55 % 1,40 ppm
Détermination par voltammetrie cyclique (milieu CH <sub>3</sub> CN-TEAP 0,1 M)		15 % <i>E<sub>p</sub></i> = 1,3 V	34 % <i>E<sub>p</sub></i> = 1,7 V	51 % <i>E<sub>p</sub></i> = 1,9 V

**Fig. 1.** Voltampérogramme cyclique d'un mélange de di-*tert*-butyl polysulfures. Milieu CH<sub>3</sub>CN-LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Electrode de platine poli (V = 50 mV.s<sup>-1</sup>).

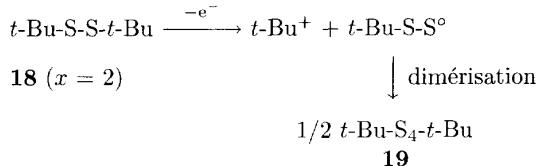
Dans le tableau I sont indiqués les ions moléculaires des polysulfures identifiés par spectrométrie de masse, ainsi que la composition du mélange **18** déterminée par CLHP, RMN <sup>1</sup>H, et voltammetrie cyclique. Les résultats obtenus par ces trois méthodes, sont assez cohérents.

Vineyard [30] a constaté que la réaction entre le *tert*-butylthiol et le soufre donnait un mélange de polysulfures. Le spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>/TMS) du mélange effectué sur une solution fraîchement préparée permettait d'identifier le t-Bu-S<sub>7</sub>-t-Bu (1,43 ppm), le t-Bu-S<sub>6</sub>-t-Bu (1,42 ppm), le t-Bu-S<sub>5</sub>-t-Bu (1,41 ppm) et le t-Bu-S<sub>4</sub>-t-Bu (1,40 ppm). Au bout de 5 heures, la réponse RMN évolue vers deux singulets à 1,40 ppm et à 1,37 ppm attribués respectivement aux t-Bu-S<sub>4</sub>-t-Bu et t-Bu-S<sub>3</sub>-t-Bu.

La formation du disulfure peut s'expliquer par le fait que le milieu réactionnel est oxydant et il est bien connu que les thiols sont en règle générale facilement oxydables en disulfures [31]. Nous avons constaté que la proportion de disulfure augmentait si le milieu réactionnel contenait de l'acide trichloroacétique ou si le potentiel de travail était très positif, par exemple 2,3 V, donc plus oxydant.

Plusieurs tentatives ont été effectuées pour séparer les di-, tri et tétrasulfures par chromatographie sur colonne de silice. Les temps de rétention sont très voisins et il n'a jamais été possible d'isoler le trisulfure totalement pur (maximum 90 % de pureté).

L'explication de la formation du tétrasulfure n'est pas évidente à formuler. Les auteurs qui ont travaillé sur les polysulfures obtiennent toujours des mélanges de di-, tri-, térasulfures et autres polysulfures à chaîne plus longue. Dans une publication récente [32] nous avons montré que l'oxydation électrochimique du disulfure de di-*tert*-butyle **18** (*x* = 2) conduisait, dans certaines conditions, au tétrasulfure **19** par dimérisation du radical R-S-S<sup>°</sup> intermédiairement formé :



En milieu oxydant il est vraisemblable que l'on assiste à une succession de réactions de rupture et de recombinaison des liaisons S-S et C-S et ce phénomène ferait que la préparation du trisulfure ne soit jamais selective.

Le mélange riche en trisulfure, obtenu à partir du phénylethiol **6** peut être dosé par CLHP et aussi par RMN.

#### • Réaction avec des thiols aromatiques

Plusieurs thiols aromatiques substitués ou non ont été utilisés ; dans tous les cas la formation de di-, tri et térasulfure est observée. Les substituants peuvent être Me, MeO, Cl, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, en position *ortho* ou en position *para*.

A partir du 4-méthylbenzénethiol différentes conditions expérimentales ont été essayées en modifiant les couples solvant-électrolyte support, mais toujours en présence de triéthylamine.

Les variations sur le rendement sont très faibles (73 à 80 %) ce qui laisse un large choix, pour le milieu électrolytique.

Pour la réaction à partir du 4-chlorobenzénethiol **12**, les cations du soufre sont générés dans le milieu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 1 M/TEAP 0,4 M par électrolyse à

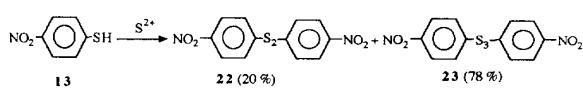
**Tableau II.** Préparation de polysulfures par réaction de  $S^{2+}$  avec des thiols.

<i>Substrat</i>		<i>Rendement de la réaction*</i>	<i>Composition des mélanges (CLHP)</i>	<i>disulfure</i>	<i>trisulfure</i>	<i>tétrrasulfure</i>
$R-SH$	$R = n-C_3H_7$	<b>1</b>	57** 84 71** 84 69 88 40 88 <b>6</b>	0 11 24 44 9 (17) 30 (22)	80 64 67 40 37 (28) 56 (51)	20 25 9 16 54 (55) (RMN) 13 14 (26) RMN
	x = H	<b>7</b>	78	15	69	16
	OCH <sub>3</sub>	<b>8</b>	83	61	26	13
	NH <sub>2</sub>	<b>9</b>	65	38	42	20
	x = CH <sub>3</sub>	<b>10</b>	78	5	80	15
	OCH <sub>3</sub>	<b>11</b>	90	8	67	25
	Cl	<b>12</b>	92***	60	17	23
	NO <sub>2</sub>	<b>13</b>	76	22	78	
		<b>14</b>	52	30	55	15
		<b>15</b>	86	43	33	24
		<b>16</b>	18***	65	19	16
$CH_2-SH$ $ $ $CH_2-SH$		<b>17</b>	73	85 (22)	15 (23)	

\* Rendement calculé en supposant que le trisulfure est le produit unique. \*\* Condensation effectuée sans triéthylamine. \*\*\* Condensation effectuée en présence de  $CCl_3CO_2H$ .

intensité constante (30 mA, 2 mA/cm<sup>2</sup> quantité d'électricité : 3 925 C). Le taux de transformation est quantitatif mais le produit principal est le disulfure ; l'analyse par HPLC donne la composition suivante : disulfure (60 %), trisulfure (16 %), tétrasulfure (17 %). Le disulfure **20** (cristallisé) et le trisulfure **21** (huile) ont pu être séparés. Donc en présence d'acide trichloroacétique le rôle oxydant des cations  $S^{2+}$  se trouve renforcé et l'emporte sur le caractère électrophile.

Le bis(4-nitrophényl)disulfure **22** et le bis(4-nitrophényl)trisulfure **23** produits de la réaction avec le 4-nitrobenzenethiol **13**, ont aussi pu être séparés, car ils sont cristallisés, et parfaitement identifiés.



Curieusement la spectrométrie de masse de ces deux composés, dont les caractéristiques physiques sont identiques à celle décrites par d'autre auteurs, a toujours

révélé la présence des ions moléculaires des di, tri et tétrasulfures. Donc, il paraît évident que la présence des trois dérivés suppose des ruptures et reconstitutions de liaisons S-S.

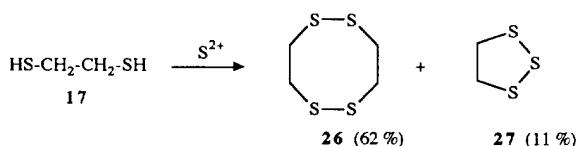
A partir du naphtalène-2-thiol **14** le trisulfure **24** est le produit principal alors qu'à partir du pyridine-2-thiol **15**, bien que le taux de transformation soit très bon, la distribution n'est pas très sélective. Le disulfure est le produit dominant lors de la réaction mettant en jeu le benzothiazole-2-thiol **16** dans un milieu contenant de l'acide trichloroacétique, le trisulfure **25** a pu être séparé et identifié.

#### • Cas d'un dithiol : (éthane-1,2-dithiol **17**)

Il était intéressant d'étudier le comportement d'un dithiol dans le but d'obtenir soit un produit cyclisé, soit le trisulfure :  $(HS-CH_2-CH_2-S)_2S$ . Ce dernier a été obtenu par Chakravarti [33] par réaction entre  $S_2Cl_2$  et  $HS-CH_2-CH_2-SK$  dans l'éthanol. La réaction entre  $S^{2+}$  et le éthane-1,2-dithiol **17** conduit au 1,2,5,6-tétrathia-cyclooctane **26**, qui est l'équivalent du bis-disulfure, et le 1,2,3-trithiolane **27**, le trisulfure cyclique attendu.

**Tableau III.** Réactions entre le 2-méthylpropane-2-thiol et  $S^{2+}$  électrogénéré dans différentes conditions.

Conditions expérimentales	$E_T$ ou I	Rendement	Compositions du mélange (CLHP)
			disulfure    trisulfure    tétrasulfure
Anode carbone-soufre	2 V	65	9    37    54
Soufre dissous, anode de platine	2 V	60	97
Soufre dissous, anode de graphite	2 V	46	39    61
Soufre dissous, anode de graphite	2,3 V	75	15    40    45
Soufre dissous, anode de graphite	20 mA	70	17    54    29



#### Préparation du cation $S^{2+}$ par oxydation du soufre dissous

Bien que le soufre soit peu soluble dans les solvants utilisés en électrolyse (acétonitrile, dichloroéthane) nous l'avons oxydé sur différents matériaux d'électrode (platine ou graphite) et à des potentiels différents.

La réaction de condensation a été conduite avec un thiol tertiaire, le 2-méthylpropane-2-thiol 4. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

On constate que si le potentiel de travail est 2,3 V ou si on travaille à intensité constante, 20 mA (1,2 mA/cm<sup>2</sup>), la distribution des produits formés est du même ordre de grandeur que celle observée lorsque les cations de soufre sont électrogénérés à partir d'une électrode carbone-soufre au potentiel de 2,0 V. Par contre si l'électrolyse a été conduite à un potentiel moins anodique, 2,0 V, le disulfure n'a pas été mis en évidence et sur anode de platine on observe que la formation du tétrasulfure, alors que sur graphite il se forme un mélange de tri et térasulfure, ce dernier étant majoritaire.

L'électrolyse de soufre dissous est plus difficile à réaliser d'un point de vue pratique car au début de l'électrolyse il reste du soufre en suspension et cela conduit à l'encrassement des verres frittés qui séparent les compartiments de la cellule.

#### Réaction des anions $S_y^{2-}$ électrogénérés avec des halogénures d'alkyle

Par réduction électrochimique du soufre dissous, Pâris et Plichon [34] ont montré que les espèces nucléophiles formées,  $S_3^{2-}$  et  $S_8^{2-}$ , pouvaient réagir avec des iodures d'alkyle et le chlorure de benzyle pour donner des mélanges de polysulfures R-S<sub>x</sub>-R, où  $x = 3, 4, 6$  et 8. Nous avons eu l'occasion de montrer également qu'une cathode soluble carbone-soufre, portée à un potentiel de -0,9 V (vs ECS) permettait de générer les espèces  $S_3^{2-}$ ,  $S_8^{2-}$  et  $S_4^{2-}$  qui pouvaient réagir avec des halogénures vinyliques pour donner un mélange de plusieurs composés comportant les enchaînements C-S-S-C et C-S-S-S-C [35]. Nous avons repris cette réaction dans le but de préparer des trisulfures en mettant en œuvre

des halogénures d'alkyle qui sont des substrats moins coûteux que les thiols en opérant soit avec un seul halogénure pour obtenir des polysulfures symétriques, soit avec un mélange de deux halogénures pour obtenir des polysulfures dissymétriques.

#### Réaction avec $S_y^{2-}$ conduite en présence d'un seul halogénure d'alkyle

Les taux de transformation sont bons lorsque les halogénures sont primaires (1-chloropropane, 1-bromopropane, bromure d'allyle, 1-bromobutane, 1-bromohexane, 1-bromododécane, bromure de benzyle) ou secondaires (2-bromopropane, 2-bromobutane). Par contre aucune réaction n'est observée lorsque l'halogénure est tertiaire (2-bromo-2-méthylpropane).

Toutes ces réactions conduisent à des mélanges de polysulfures dont l'analyse par CLHP est assez délicate. D'une manière arbitraire et pour comparer la réactivité des halogénures les uns par rapport aux autres, les rendements globaux sont calculés comme si le trisulfure était le produit unique de la réaction ; ils sont compris entre 45 et 70 %. La composition du mélange, pour certains d'entre eux est indiquée dans le tableau IV. On constate que la réaction n'est pas spécifique car les proportions de di et trisulfure sont habituellement du même ordre de grandeur.

Sur le bromure de benzyle nous avons essayé d'autres conditions d'électrolyse : changement du potentiel de travail à partir de l'électrode carbone-soufre, utilisation du soufre en solution. Les résultats sont comparés avec ceux que nous avions obtenus par réaction entre le phénylméthanethiol et  $S^{2+}$ . La composition des mélanges obtenus a pu être déterminée par RMN. Les résultats indiqués dans le tableau V montrent que la réduction de soufre dissous conduit surtout au térasulfure et à d'autres polysulfures (sans doute des hexasulfures) alors que la réduction de soufre contenu dans l'électrode carbone-soufre, conduit à un mélange de di, tri et térasulfure, sans grande sélectivité.

Sur les exemples qui ont pu être analysés il s'avère que la sélectivité de la réaction visant à préparer le trisulfure, à partir de la réaction entre un halogénure d'alkyle et  $S_y^{2-}$  électrogénéré, est moins bonne que la réaction faisant intervenir  $S^{2+}$  également électrogénéré, sur un thiol.

#### Réaction avec $S_y^{2-}$ conduite en présence d'un mélange de deux halogénures

Dans le but d'obtenir des polysulfures dissymétriques nous avons préparé par électrolyse à -0,9 V dans le

**Tableau IV.** Préparation de polysulfures à partir de R-X et de  $S_y^{2-}$  électrogénérée à partir d'une cathode carbone-soufre ( $E_t = -0,9$  V).

Halogénure d'alkyle	Rendement* %	Composition du mélange (HPLC)		
		disulfure	trisulfure	tétrrasulfure
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	43			
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	43	48	30	22
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -Br	49			
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Br	51	39	44	17
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -Br	60			
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -Br	46			
Ph-CH <sub>2</sub> -Br	69	34	53	13
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	62			
Br				
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	64	53	33	14
Br				

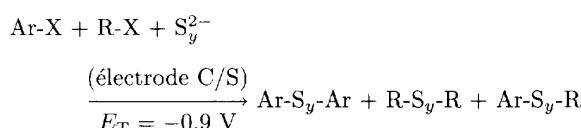
\* Rendement calculé en supposant que le trisulfure est le seul produit de la réaction.

**Tableau V.** Polysulfures obtenus à partir du bromure de benzyle et du phénylméthanethiol.

Conditions	$E_t$ (vs ECS)	Composition du mélange			autres polysulfures
		disulfure	trisulfure	tétrrasulfure	
A partir de Ph-CH <sub>2</sub> Br					
électrode C/S	-0,9 V	13	41	46	
électrode C/S	-1,5 V	37	30	33	
électrode Pt (S dissous)	-1,4 V	5	16	50	29
électrode Pt (S dissous) [34]	-1,5 V*		37	33	30
A partir de Ph-CH <sub>2</sub> -SH (rappel)					
électrode C/S	+2,0 V	30	56	14	
électrode C/S	+2,3 V	56	23	21	

\* Electrode de référence Ag/AgCl [34].

diméthylformamide (DMF) ou la *N*-méthylpyrrolidone (NMP) les anions du soufre,  $S_y^{2-}$ , en présence d'un mélange de deux halogénures, l'un d'alkyle et l'autre d'aryle. Le produit Ar-S<sub>y</sub>-Ar est majoritaire. L'obtention de Ar-S<sub>y</sub>-R est clairement démontrée mais les rendements restent faibles (tableau VI) et les mélanges obtenus sont très complexes.



**Tableau VI.** Préparation de polysulfures dissymétriques à partir de  $S_y^{2-}$ .

ArX	RX	Solvant	Composition du mélange*		
			ArS <sub>y</sub> Ar	R <sub>y</sub> S <sub>y</sub> R	ArS <sub>y</sub> R
	<i>n</i> -BuBr	DMF	70	15	5
	Ph-CH <sub>2</sub> Br	DMF	39	25	15
	Ph-CH <sub>2</sub> Br	NMP	63	18	16

\* Rendements calculés en supposant  $y = 3$  (en fait pour chaque composé il s'agit de mélanges où  $y = 1,2$  et 3).

## Conclusion

La réaction du cation  $S^{2+}$  électrogénéré à partir d'une électrode carbone-soufre soluble avec des thiols conduit pratiquement toujours à un mélange de di-, tri- et tétrasulfure où le trisulfure est le produit majoritaire celui-ci a pu être séparé dans certains cas. Les rendements sont plus élevés si le thiol est introduit sous forme de thiolate. Le disulfure qui se forme également provient vraisemblablement d'une oxydation du thiol de départ par le milieu réactionnel acide contenant l'électrophile  $S^{2+}$ . La formation du tétrasulfure n'est pas clairement élucidée, mais les travaux déjà publiés sur les polysulfures montrent que la composition varie par suite de réactions complexes de rupture-recombinaison des chaînes S-S [30].

Comme pour les méthodes chimiques nous avons constaté que le rendement en trisulfure dépendait non seulement de paramètres strictement expérimentaux, mais aussi de la nature du groupement R (ou Ar) dans le thiol de départ, la réaction n'est pas universelle.

Parmi les deux types de réactions qui sont susceptibles de se produire à partir des thiols aromatiques : substitution électrophile impliquant  $S^{2+}$  et le cycle aromatique et réaction avec le nucléophiles R-S<sup>-</sup> pour former l'enchaînement C-S-S-S-C, seule la seconde a été observée.

Sur les exemples qui ont pu être analysés il s'avère que la sélectivité de la réaction visant à préparer le trisulfure, à partir de la réaction entre un halogénure d'alkyle et  $S_y^{2-}$  électrogénéré à partir d'une cathode carbone-soufre, est moins bonne que celle de la réaction faisant intervenir  $S^{2+}$ , également électrogénéré, sur un thiol.

Les résultats obtenus dans les réactions où  $S^{2+}$  est préparé par oxydation du soufre dissous montrent que la sélectivité est du même ordre de grandeur qu'à partir de  $S^{2+}$  électrogénéré à condition que le potentiel de travail ne soit pas trop élevé (2,3 V). A potentiel plus faible la distribution des produits formés dépend de la nature du matériau de l'électrode de travail. Toutefois la conduite pratique de l'électrolyse pose quelques problèmes à cause de l'enracinement des frittés qui séparent les compartiments de la cellule.

## Partie expérimentale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN  $^1H$  ont été enregistrés sur un appareil Jeol-JNM-PMX 60 MHz (solvant  $CDCl_3$ , référence interne : tétraméthylsilane). Les constantes de couplage ( $J$ ) sont exprimées en Hz.

Les spectres IR ( $\nu$  en  $cm^{-1}$ ) ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 1320, soit à l'état pur (liquides), soit en pastilles de KBr (solides).

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Varian/Mat/311 du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Université de Rennes I.

Les analyses centésimales ont été effectuées par le laboratoire de Microanalyse du CNRS à Vernaison (Service central d'analyse).

Les points de fusion instantanés sont déterminés soit sur un banc de Kofler, soit au moyen d'un appareil de Tottoli (Buchi) et ne sont pas corrigés.

Les chromatographies en couche mince sont effectuées sur plaque de silice 60 P254 (Merck 5729), et les chromatographies sur colonne, sur gel de silice 60 H 5-40  $\mu m$  (Merck 7736).

Les analyses par CLHP ont été effectuées sur un appareil Spectra-Physics en utilisant une colonne en phase inverse RP 18-5  $\mu$  (46 mm  $\times$  100 mm); éluants : eau-méthanol, eau-acétone; détecteur UV à longueur d'onde variable ou détecteur réfractométrique.

Les substrats, solvants et électrolytes supports, sont commerciaux. Les solvants sont distillés avant emploi.

### Voltammetrie cyclique sur électrode stationnaire

Les mesures de voltammetrie cyclique ont été effectuées sur un ensemble composé d'un potentiostat PAR 362 et d'un enregistreur XY Kipp et Zonen BD 90. L'électrode de travail est un disque de platine poli de 1 mm de diamètre. Tous les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé aqueuse. L'électrode de référence est placée dans une allonge contenant une solution de l'électrolyte-support dans le solvant organique, plongeant dans la cellule.

### Electrolyses préparatives

Pour les électrolyses à potentiel contrôlé, un potentiostat Tacussel PRT 40 a été souvent utilisé et pour les électrolyses à intensité contrôlée, un intentiostat Juul Electronic type 615. Les quantités de courant ont été mesurées, soit à l'aide d'un intégrateur Tacussel IG 5-N, soit au moyen d'un

compteur à courant continu Schlumberger. On a utilisé le plus souvent une cellule en H.

Nous avons déjà décrit la préparation de l'anode carbone-soufre utilisée [1] (1 partie de graphite/2 parties de soufre).

- *Synthèse des trisulfures à partir des cations de soufre  $S^{2+}$*

■ *Electrogénérés à partir de l'électrode carbone-soufre*

L'oxydation du soufre contenu dans une électrode carbone-soufre est réalisée au potentiel 2,2 V par rapport à une électrode de référence au calomel saturé, dans une cellule à trois compartiments contenant 120  $cm^3$  de solution électrolytique.

Le milieu électrolytique est constitué d'une solution de l'électrolyte support  $Et_4NClO_4$  ou  $nBu_4NBF_4$  0,1 M dans  $CH_3CN$  ou  $CH_2Cl_2$ .

Quelques essais ont été conduits en présence de 0,1 M d'acide trichloroacétique mais le caractère oxydant du cation  $S^{2+}$  se trouve renforcé et le produit majoritaire de la réaction est le disulfure.

Après passage d'une quantité d'électricité de 3400 C par exemple, correspondant à la formation de  $2,2 \times 10^{-3}$  mol de  $S^{2+}$ , l'anolyte est transféré dans un ballon et mis en réaction, à la température ambiante et sous agitation, avec le substrat choisi ( $4,4 \times 10^{-3}$  mol). Les rendements sont meilleurs lorsque le thiol est introduit avec un équivalent de triéthylamine. Après 2 h d'agitation, la solution est additionnée de 200 mL d'eau, puis extraite par 100 mL de dichlorométhane. Après lavage avec une solution de  $NaHCO_3$  (10 %), puis à l'eau, la phase organique est séchée sur du sulfate de sodium, puis évaporée. Les produits de la réaction sont chromatographiés sur gel de silice et identifiés par les méthodes physico-chimiques.

Si l'électrolyte support est le  $nBu_4NBF_4$ , le résidu est chromatographié une première fois sur une petite colonne de silice avec le dichlorométhane comme éluant, pour éliminer le  $nBu_4NBF_4$  encore présent, qui reste adsorbé sur la colonne, et une seconde fois avec le cyclohexane comme éluant pour séparer les produits de la réaction.

Le rendement indiqué correspond à celui obtenu dans les meilleures conditions en fonction des protocoles expérimentaux portant sur le choix du milieu, comme indiqué dans les tableaux I et II.

En raison de la symétrie des produits obtenus, nous ne pouvons distinguer les protons des deux cycles aromatiques lors de l'étude par résonance magnétique nucléaire.

Les caractéristiques physiques et spectroscopiques des produits purs qui ont pu être isolés sont indiquées dans le tableau VII.

■ *Electrogénérés à partir du soufre dissous*

Le soufre était peu soluble dans  $CH_3CN$  et  $CH_2Cl_2$ , on électrolyse en fait une suspension de soufre dans le milieu électrolytique : soit 1 g pour environ 80 mL d'électrolyte. L'électrode de travail est soit une plaque de platine de 16  $cm^2$  soit une plaque de carbone vitreux d'environ 20  $cm^2$ .

L'électrolyse est réalisée soit à potentiel constant, pouvant varier entre les valeurs 2 V et 2,3 V, soit à intensité constante (20 mA). Il n'est jamais possible d'oxyder jusqu'à la valeur théorique de 6000 C car une partie du soufre vient partiellement colmater le fritté. La solution du cation  $S^{2+}$  est utilisée comme précédemment.

Les résultats obtenus par cette méthode sont rassemblés dans le tableau III.

- *Préparation de mélanges de polysulfures à partir des anions  $S_y^{2-}$  électrogénérés à partir de l'électrode carbone-soufre*

Les anions  $S_y^{2-}$  sont électrogénérés dans une cellule en H dans laquelle l'électrode carbone-soufre est portée au

**Tableau VII.** Caractéristiques physiques et spectrales des produits purs.

Poly-sulfures	Structure	$F^{\circ}C$	Spectrométrie de masse Formule brute masse moléculaire	IR ( $\nu$ cm $^{-1}$ ) (a) KBr, (b) film	RMN $CDCl_3 \delta$ ppm/TMS
20		134° (1)	$C_{12}H_8Cl_2S_2$ 285,9453	(a) $\nu_{(C=C)} = 1560$ $\delta_{hp} = 810$	7,20-7,56 (m, H ar)
21		Huile	$C_{12}H_8Cl_2S_3$ 317,9161	(b) $\nu_{(C=C)} = 1560$ $\delta_{hp} = 810$ cm	7,20-7,56 (m, H ar)
22		116° (2)	$C_{12}H_8N_2O_4S_2$ 307,993	(a) $\nu_{as(NO_2)} = 1495$ $\nu_s(NO_2) = 1340$	7,66 (d, 4H, $J = 9$ Hz) 8,2 (d, 4H, $J = 9$ Hz)
23		180° (3)	$C_{12}H_8N_2O_4S_3$ 339,9638	(a) $\nu_{as(NO_2)} = 1505$ $\nu_s(NO_2) = 1340$	7,74 (d, 4H, $J^3 = 9$ Hz) 8,22 (d, 4H, $J^3 = 9$ Hz)
24		50° (4)	$C_{20}H_{14}S_3$ 350,0264	(a) $\nu_{(CH)} = 3040$ $\nu_{(C=C)} = 1365$ $\delta_{hp}$ (CH ar, 2H adj) = 810	7,33-8,20 (m, H ar)
25		155°	$C_{14}H_8N_2S_5$ 363,9556	(a) $\nu_{(CH)} = 3050$ $\nu_{(C=C)} = 1450$ $\nu_{(C=C)} = 1555$ cycle benzothiazolique	7,33-8,18 (m, H ar)
26		100° (5)	$C_4H_8S_4$ 183,9516	(a) $\nu_{(CH_2)} = 1405$ $\nu_{(C-S)} = 1118$	insoluble
27		68°	$C_2H_4S_3$ 123,9480	(a) $\nu_{(CH_2)} = 1400$ $\nu_{(C-S)} = 1118$	3,0 (m, CH <sub>2</sub> S)

Données de la littérature : (1)  $F = 71^{\circ}\text{C}$ [36]; (2)  $F = 114\text{-}116^{\circ}\text{C}$ [37]; (3)  $F = 181\text{-}182^{\circ}\text{C}$ [37]; (4)  $F = 99^{\circ}\text{C}$ [38]; (5)  $F = 152\text{-}154^{\circ}\text{C}$ [39], 63-64,5 °C[40].

potentiel de -0,9 V. Le catholyte est une solution 0,1 molaire de TEAP dans le diméthylformamide dans laquelle on a dissous 1,5 g de dérivé halogéné.

Après passage d'une quantité d'électricité de l'ordre de 2000 C on filtre la solution et évapore le solvant sous pression réduite. Le résidu est additionné d'eau et extrait à l'éther. Les extraits sont lavés à l'eau et séchés. Le résidu obtenu après évaporation de l'éther est chromatographié sur colonne de silice pour éliminer le soufre. Le résidu est analysé par CLHP et par RMN.

La composition des mélanges est indiquée dans les tableaux IV, V et VI.

### Remerciements

Les auteurs remercient le Centre National de la Recherche Scientifique et Electricité de France pour l'aide financière apportée pour la réalisation de ce travail.

### Références

- Elothmani D, Do QT, Simonet J, Le Guillanton G, *Bull Soc Chim Fr* (1994) 131 (7), 779-788 (Part III); Do QT, Elothmani D, Simonet J, Le Guillanton G, *ibid*, 789-793 (Part IV)
- Le Guillanton G, Do QT, Simonet J, *Fr Demande Fr* 2,669,042 (Cl C25B3/00), 15 May 1992, Appl 90/14, 006, 12 Nov 1990; 21 pp; *Chem Abstr* (1993) 118 (17), 168808y
- Le Guillanton G, *Sulf Rep* (1992) 12(2), 405-435
- Elothmani D, *Thèse Université de Rennes I*, 23 avril 1993
- Le Guillanton G, Elothmani D, Do QT, Simonet J, *Proceedings of the 183rd Meeting, Honolulu (Hawaii, USA), The Electrochemical Society, Extended Abstracts* (1993) 93-1, 2276
- Studt P, *Addit Schmierst Arbeitsfluessigkeiten, Int Kolleg*, 5th 1986, 1,3/3-1/3/14. Edited by Bartz, Wilfried J Tech Akad Esslingen : Ostfildern, Fed Rep Ger; *Chem Abstr* (1986) 105, 211377c
- Born M, Parc G, Wiromartono W, *Addit Schmierst Arbeits fluessigkeiten, Int. Kolleg*, 5th 1986, 1, 4/7/1-4/7/8. Edited by Bartz, Wilfried J Tech Akad Esslingen : ostfildern, Fed Rep Ger; *Chem Abstr* (1986) 105, 211382a
- Lozovoi Y A, Meyer K, Kuz'mina GN, Bochynek G, *Trenie Iznos* (1990) 11 (2), 270-277; *Chem Abstr* (1991) 114, 105345s
- Pavelko GF, Oleinik DM, Bagrii EI, *Neftekhimiya* (1989) 29 (4), 547-50; *Chem Abstr* (1990) 112, 39394n
- Koyama Y, Nakazawa H, Yamashita T, Moriyama H, *PCT Int Appl WO* 83 02, 773 (Cl C07 C1 49/12), 18, Aug 1983, *JP Appl* 82/21, 492, 13 Feb 1982; 23 pp; *Chem Abstr* (1984) 100, 67836d
- Komata A, Yomogida K, Ota T, Morikawa Y, Nakamura S, Toyoda T, Amano A, Muraki S, *Jpn Kokai Tokyo Koho JP* 61 57, 510 (86 57, 510) (Cl A61K7/46), 24 Mar 1986, *Appl* 84/178, 234, 29 Aug 1984, 3 pp; *Chem Abstr* (1986) 105, 66279r
- Mori R, Nakakoshi S, Tsuka Y, Ishibashi K, *Japan* 72 45, 088 (Cl A01n), 14 Nov 1972, *Appl* 70 19, 311, 09 Mar 1970; 3 pp; *Chem Abstr* (1974) 80, 44718w
- Vallee Y, Labat Y, *Eur Pat Appl EP* 356, 318 (Cl C07C319/14), 28 Feb 1990, FR Appl 88/11, 131, 23 Aug 1988; 5 pp; *Chem Abstr* (1990) 113, 77684k

- 14 Suzuki M, Hata H, *Jpn Kokai Tokyo Koho* JP 04 05, 271 (92 05,271) (Cl C07 C321/28), 09 Jan 1992, Appl 90/103, 679, 19 Apr 1990, 9 pp; *Chem Abstr* (1992) 116(21), 214139q
- 15 Levi GR, Baroni A, *Atti accad Lincei* (1929) 9, 772-8
- 16 Westlake HE, Laquer HL, Smyth CP, *J Am Chem Soc* (1950) 72, 436-8
- 17 Feher F, Kurz D, *Z Naturforsch B* (1968) 23 (8), 1030-3
- 18 Bloomfield GF, *Chem and Ind* (1948) 67, 14
- 19 Trivette CD, Coran AY, *J Org Chem* (1966) 31, 100-4
- 20 Vineyard BD, *J Org Chem* (1966) 31, 601-2 et (1967) 32, 3833-36
- 21 Akiyama F, *J Chem Soc, Perkin I* (1978), 1046-9
- 22 Jonczyk A, *Angew Chem, Int Ed Engl* (1979), 217-8
- 23 Morel G, Marchand E, Foucaud A, *Synthesis* (1980), 918-21
- 24 Voronkov MG, Deryagina EN, Turchaninova LP, Panova GM, Korchevin NA, *Brevet USSR SU 1.361.139, 23/12/87*
- 25 Korchevin NA, Turchaninova LP, Deryagina EN, Voronkov MG, *Zh Obshch Khim* (1989) 59, 1785
- 26 Castex JM, Roussel JF, Parc G, Mieloszinski JL, Kirsch G, Paquier D, *Sulfur Lett* (1984) 2, 77-80
- 27 Milligan B, Saville B, Swan JM, *J Chem Soc* (1963) 3608-14; Milligan B, Swan JM, *ibid* (1965), 2901-4
- 28 Daikyo S, Kin Y, Niihama K, *Jpn Kokai Tokyo Koho*, JP 61,126, 066 (86, 126, 066) (Cl C07 C149/12), 13 Jun 1986, Appl 85/215, 686, 28 sep 1985, 4pp; *Chem Abstr* (1986) 105, 225463q
- 29 Freeman F, Lee G, *Magn Reson Chem* (1988) 26, 813-816
- 30 Vineyard BD, *J Org Chem* (1967) 32, 3833-36
- 31 Robert JD, Caserio C, *Chimie Organique Moderne* (ed française de JM Conia), Edisciences, Paris 1968, p 546. Cram DJ, Hammond GS, *Chimie Organique*, Gauthier-Villars, Paris, 1968, p 762.
- 32 Elothmani D, Do QT, Simonet J, Le Guillanton G, *J Chem Soc, Chem Commun* (1993) (8), 715-7
- 33 Chakravarti GC, *J Chem Soc* (1923) 123, 964-968
- 34 Pâris J, Plichon V, *Nouv J Chim* (1984) 8(12), 733-9
- 35 Le Guillanton G, Do QT, Simonet J, *Bull Soc Chim Fr* (1989) (3), 433-40
- 36 Feher F, Kurz D, *Z Naturforsch B* (1968) 23(8), 1030-3
- 37 De Smet P, *Natuurw Tidschrift* (1933) 15, 215-26; *Chem Abstr* (1934) 24, 3063
- 38 Patel PP, Sen Gupta I, Chakravarti GC, *J Indian Inst Sci* (1930) 13A, 73-84; *Chem Abstr* (1930) 24, 4770
- 39 Elderfield RC, Rembges HH, *J Org Chem* (1967) 32 (12), 3809
- 40 Goodrow MH, Olmstead MM, Musker WK, *Tetrahedron Lett* (1982) 23 (32), 3231-4