

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

RÉDUCTION CHIMIQUE ET ÉLECTROCHIMIQUE DE LA PHÉNYL-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3

Abazid Mansour^a; Burgot Jean-louis^a; Darchen André^b; Saidi Mokhtar^b

^a Laboratoire de Chimie Analytique, U.F.R. de Pharmacie, Université de Rennes I, Rennes, Cedex ^b Laboratoire d'Electrochimie, UA CNRS no 439, Université de Rennes I, Rennes, Cedex

To cite this Article Mansour, Abazid , Jean-louis, Burgot , André, Darchen and Mokhtar, Saidi(1990) 'RÉDUCTION CHIMIQUE ET ÉLECTROCHIMIQUE DE LA PHÉNYL-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 53: 1, 425 — 427

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008038053

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038053>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Communication

RÉDUCTION CHIMIQUE ET ÉLECTROCHIMIQUE DE LA PHÉNYL-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3

ABAZID MANSOUR,* BURGOT JEAN-LOUIS,* DARCHEN ANDRÉ**
 et SAIDI MOKHTAR**

* *Laboratoire de Chimie Analytique, U.F.R. de Pharmacie, Université de Rennes I,
 avenue du Professeur Léon Bernard, 35043 Rennes Cedex*

** *Laboratoire d'Electrochimie, UA CNRS no 439, Université de Rennes I,
 Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex*

(Received November 27, 1989)

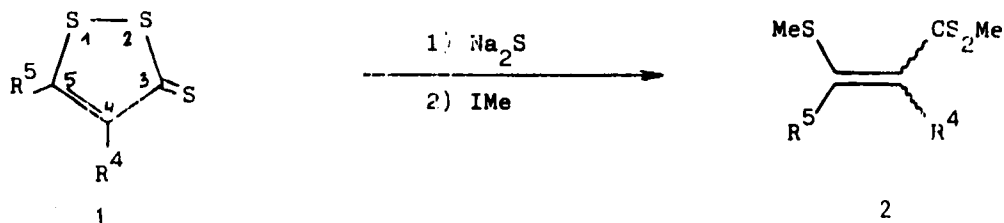
4-phenyl 1,2-dithiole 3-thione gives, after reduction with sodium sulfide or electrochemical reduction at a mercury cathode followed by a methylation, the methyl 3-methylthio 2-phenyl 2-propenedithioate of E configuration. The reduction of the dithiolethione at a platinum cathode gives after methylation a dimer according to a monoelectronic process.

La réduction par le sulfure de sodium ou sur électrode de mercure de la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3 conduit, après méthylation, au méthylthio-3 phényl-2 propène-2 dithioate de méthyle de configuration E. Sur cathode de platine, la dithiolethione étudiée se réduit selon un processus à un électron conduisant après méthylation à un dimère.

Key words: 1,2-dithiole 3-thiones; chemical reduction; electrochemical reduction; radical.

Maignan et Vialle ont décrit la réduction par le sulfure de sodium de quelques dithiole-1,2 thiones-3 **1**. Ils isolent après action de l'iodure de méthyle les méthylthio-3 propène-2 dithioates de méthyle **2** de configuration Z.

Lorsque la nature des substituants R^4 et R^5 le permet, ils observent à température ambiante le lent établissement en solution de l'équilibre $2Z \rightleftharpoons 2E$. La réduction par voie électrochimique de dithiole-thiones **1** suivie d'une méthylation s'est même révélée^{2,3} comme étant un excellent mode de préparation des dithioesters **2**. Toutefois, la réaction du sulfure de sodium avec la (pyrazinyl-2')-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 suivie de la méthylation ne conduit pas au dithioester **2** correspondant mais à une pyrrolopyrazine.⁴ Il en est de même de sa réduction électrochimique.⁵ Nous décrivons ci-dessous les résultats



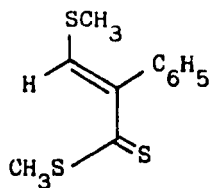
obtenus par réduction de la phényl-4 dithiolethione ($R^4 = C_6H_5$, $R^5 = H$) (qui bien que connue depuis longue date⁶ n'a fait l'objet d'aucune étude de ce type) soit par voie chimique avec le sulfure de sodium soit par voie électrochimique.

En ce qui concerne la réduction par voie chimique, nous faisons réagir 3g de monosulfure de sodium à $9H_2O$ avec 1g de dithiolethione **1a** (préparée selon)⁷ dans un mélange à parties égales d'éthanol et de benzène. Après alkylation pendant une nuit à température ambiante par un excès (4 équivalents) d'iodure de méthyle, nous isolons le méthylthio-3 phényl-2 propène-2 dithioate de méthyle **2a** de configuration E. (La manipulation effectuée dans des conditions exactement identiques à celles décrites par Maignan et Vialle¹—milieu D.M.S.O.—conduit à un résultat identique).

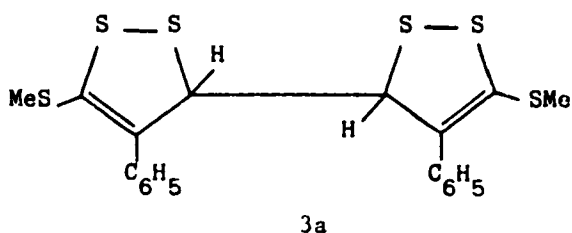
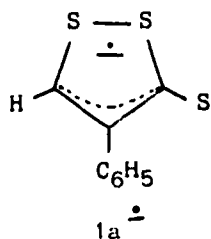
Phényl-2 méthylthio-3 propène-2 dithioate de méthyle 2a. aiguilles rouges $F(°C) = 93$ (méthanol); Rdt = 75%; R.M.N. 1H ($CDCl_3$, T.M.S.), méthylthio 2.34 p.p.m., dithiocarboxylate de méthyle 2.44 p.p.m.; R.M.N. ^{13}C , ($CDCl_3$, T.M.S.) C_1 223.0 p.p.m. (m); C_2 142.9 p.p.m. (m); C_3 145.8 p.p.m. (d. $q^3J^1 = 172$ Hz $J^3 = 6$ Hz); phényl C_1 137.0 p.p.m. (s. $q^2J^3 = 8$ Hz) Cp. 130.2 p.p.m. (d. $q^1J^1 = 161$ Hz $J^3 = 7$ Hz) C_0 128.6 p.p.m. (d. $q^3J^1 = 161$ Hz $J^3 = 7$ Hz) C_m 128.4 p.p.m. (d. $d^3J^1 = 161$ Hz $J^3 = 167$ Hz); méthyl (méthylthio-3) 17.9 p.p.m. (q. $d^3J^1 = 140$ Hz $J^3 = 6$ Hz); méthyl (dithiocarboxylate) 20.5 p.p.m. (q $J^1 = 142$ Hz).

L'obtention de l'isomère **2a** E pourrait suggérer un mécanisme d'ouverture du cycle dithiolique différent pour **1a** et pour les dithiolethiones étudiées par Maignan et Vialle. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que l'inversion de configuration du carbone 5 du cycle dithiolique de **1a** résulte de son attaque par l'ion sulfure. L'attaque du carbone-5 non substitué par des nucléophiles plutôt que celle du carbone-3 a déjà été envisagée par d'autres auteurs.^{8,9} Pour les dithiolethiones étudiées par Maignan et Vialle, les substituants portés par le carbone-5 empêcheraient son attaque par effet stérique et induiraient soit une attaque sur le carbone-3 soit sur le soufre-2. Ce dernier mécanisme a été récemment proposé par Fleury *et al.*^{10,11} dans le cas de la réaction des ions thiolates avec quelques dithiolethiones qui conduisent suivant les cas aux isomères de configurations E ou Z.¹¹ Cependant, tous nos essais d'isomérisation de **2a** E en **2a** Z se sont révélés infructueux. Ce résultat qui peut signifier que **2a** E est thermodynamiquement plus stable que **2a** Z, ne nous permet pas d'affirmer que **2a** E est aussi le produit cinétique de la réduction **1a** par le sulfure de sodium.

Du point de vue électrochimique, le comportement cathodique de **1a** diffère également notablement de celui des dithiolethiones possédant un groupement phényl en 5.¹² Comme beaucoup de dithiolethiones, **1a** se réduit sur mercure selon un processus global à 2 électrons. En revanche, **1a** se réduit sur platine



2a



selon un processus à 1 électron conduisant au radical anion **1a** qui se dimérise rapidement comme le montre l'absence de réversibilité électrochimique. Les données électrochimiques sont en faveur de cette évolution. L'électrolyse à potentiel contrôlé de **1a** sur platine (-1.0 V/SCE; D.M.F.— $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4$ 0.2 mol l^{-1} ; $1.12 \text{ mole e}^-/\text{mole de } \mathbf{1a}$) conduit après méthylation au produit dimère **3a** majoritaire qui résulte de la duplication de deux cycles dithiole-1,2 au niveau des carbones 5 et 5'.

Fleury *et al.*¹³ ont également décrit une réduction à un électron en milieu D.M.F. de quelques dithiolethiones substituées on 5 par un reste azine ou diazine et en 4 par un méthyle ou par un groupe carbéthoxy.

Diméthylthio-3,3; diphenyl-4,4' bi 5:5' (3 H dithiole-1,2) 3a. aiguilles jaunes; $F(^{\circ}\text{C}) = 196$ (acétone); Rdt = 35%; R.M.N. ^1H (CDCl_3 , T.M.S.) méthylthio 2.23 p.p.m. H 5.16 p.p.m.; R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , T.M.S.) CH_3 18.82 q $J = 141.69 \text{ Hz}$; CH 46.185 dd $J^1 = 148.23 \text{ Hz}$ $J^2 = 5 \text{ Hz}$, C_5 128.86 s C_4 136.86, phényle 128.53–129.24 et 141.44, masse calculée 224.9866, masse trouvée 224.9875.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J. Maignan et J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973** p. 1973.
2. P. E. Iversen et H. Lund, *Acta Chem. Scand. ser. B*, 827, **28**, 1974.
3. A. Darchen, P. Berthelot, C. Vaccher, M. N. Viana, M. Debaert et J.-L. Burgot, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 1986, 1936.
4. J. P. Corbet, J. M. Paris et C. Cotel, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1982, 3565.
5. M. Langeron, D. Fleury et M. B. Fleury, *Tetrahedron*, **42**, 1986, 409.
6. E. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1955, 4255.
7. M. Saquet et A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 1582.
8. H. Patris, thèse d'Université, Caen, 1970.
9. G. E. Bachers, D. M. McKinnon et J. M. Buchshriber, *Can. J. Chem.*, **50**, 1972, 2568.
10. M. B. Fleury, M. Langeron, M. Barreau et M. Vuilhorgne, *Tetrahedron* **41**, 1985, 3705.
11. M. Langeron, T. Martens et M. B. Fleury, *Tetrahedron*, **43**, 1987, 3421.
12. M. Saidi, Thèse d'Université, Rennes, 1988.
13. M. Langeron, T. Martens et M. B. Fleury, *J. Electroanal. Chem.*, **252**, 1988, 99.