AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

MEMOIRE

présenté à

L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour l'obtention du

DIPLOME DE RECHERCHES DOCTORALES

Option Chimie Moléculaire

par

Sandrine BECKER

Activation agrégative:

Application des Réducteurs Complexes au Nickel

dans les Réactions de Désulfuration

ANNEE 1991

soutenu le 27 septembre devant la commission d'examen

JURY

MM	**P. CAUBERE**	Professeur à l'Université de Nancy I, rapporteur.
	B. GROSS	Professeur à l'Université de Nancy I, rapporteur.
	D. PAQUER	Professeur à l'Université de Metz, rapporteur.
	M. BORN	Ingénieur de Recherche Principal à l'I.F.P.
	Y. FORT	Chargé de Recherche 1ère classe au CNRS.

Je dédie ce mémoire

A mes parents,
Eux qui m'ont appris que rien ne s'obtient sans peine...

A Francis, Clarisse et Yves,
Mes frères et soeur,

A ma famille,

En témoignage de ma profonde affection.

A tous mes amis de France et d'ailleurs...

En témoignage de mon amitié.

Je remercie vivement:

Monsieur le Professeur Paul CAUBERE, qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a fait confiance en me proposant le sujet de ce mémoire.

Je lui dois mon initiation à la recherche dans le domaine de la chimie organométallique.

Qu'il me soit permis ici de lui exprimer ma profonde gratitude pour ses encouragements et ses conseils éclairés.

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à marquer ma vive reconnaissance à Monsieur Yves FORT, qui m'a fait profiter de son savoir et son expérience dans le domaine de la chimie organométallique,

qui a guidé mes recherches avec patience, abnégation et bonne humeur tout au long de ces années.

C'est en tant qu'ami que je le remercie.

Je tiens à remercier également:

Messieurs les professeurs Bernard GROSS et Daniel PAQUER pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Monsieur Maurice BORN, ingénieur de recherche principal, responsable du projet Lubrifiant à l'Institut Français du Pétrole, qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et faire partie de ce jury.

Je remercie en particulier:

Régis VANDERESSE, pour ses conseils précieux et nos fructueuses discussions.

Claude MATHIEU dit "Mimile", toujours prêt à m'aider à régler ces "petits problèmes techniques" qui empoisonnent la vie d'un chercheur.

Les filles de mon groupe: Minouche, Marie-Christine, Mitsué, Véronique et Antonella, leur enthousiasme, leur générosité, leur disponibilité et leur soutien amical ont rendu ces années de travail, faites de hauts de bas, heureuses et motivantes.

Je ne pourrais oublier tous mes camarades qui sont passés au laboratoire et ceux qui y sont encore, qui ont de près ou de loin contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Je les remercie aussi d'avoir supporté "mes odeurs", sans trop broncher (sic), mais comme le sujet est loin d'être épuisé, pas de chance, il y aura de "nouvelles odeurs"...

TABLE DES MATIERES.

Pages

TABLE DES MATIERES. 2

I. INTRODUCTION GENERALE. 5

Rappels bibliographiques. 7

Rappels sur les NiRC. 15

II. EXPLORATION DES POSSIBILITES DES NiRC DANS LE DOMAINE DES DESULFURATIONS. 17

II.1. Réactivité des Réducteurs Complexes *t*-AmONa-NiRC-(L) vis-à-vis de la phénoxathiine. 18

II.1.1. Introduction. 18

II.1.2. Désulfuration de la phénoxathiine par les NiRC et NiRCL. 20

II.2. Désulfuration de dibenzothiophènes par les NiRC et les NiRCL. 23

II.2.1. Réactivité des NiRC vis-à-vis du dibenzothiophène. 23

II.2.2. Désulfuration de dibenzothiophènes diméthylés. 26

II.2.2.1. Introduction. 26

II.2.2.2. Résultats et mécanisme. 27

II.3. Généralisations à d'autres hétérocycles sulfurés. 32

II.3.1. Désulfuration des phénothiazines et du thianthrène. 32

II.3.2. Désulfuration de thiopyranes et de thiophènes substitués. 34

II.4. Conclusion. 37

III. EXTENSION DES RESULTATS OBTENUS A LA DESULFURATION DE SUBSTRATS ORGANIQUES. 39

III.1. Introduction. 39

III.2. Désulfuration de thiols, thioéthers, disulfures aliphatiques et aromatiques. 39
III.2.1. Etude exploratoire. 39
III.2.2. Extension à divers thiols, thioéthers, disulfures aliphatiques et aromatiques. 42

III.3. Désulfuration de sulfoxydes ou sulfones saturés ou aromatiques. 44

III.4. Désulfuration des dithiocétals. 47
III.4.1. Etude exploratoire. 48
III.4.2. Semi-désulfuration. 50
III.4.3. Désulfuration totale. 54
III.4.4. Remarque sur un couplage inattendu. 56

III.5. Désulfuration de substrats insaturés. 58
III.5.1. Introduction. 58
III.5.2. Etude exploratoire. 58
III.5.3. Sulfoxydes et sulfones vinyliques. 61
III.5.4. Thioéthers vinyliques. 63
III.5.5. Remarques à propos du problème de la conservation de la stéréochimie. 63

III.6. Conclusion. 67

IV. CONCLUSION GENERALE. 68

V. PARTIE EXPERIMENTALE. 70

VI. BIBLIOGRAPHIE. 96

TABLE DES ABREVIATIONS

Tout au long de ce texte nous utiliserons les abréviations suivantes:

- THF : Tétrahydrofurane
- DME : Diméthoxy-1,2-éthane
- *t*-AmOH : Alcool *tertio*-amylique
- IR : Spectroscopie infrarouge
- RMN : Spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire
- CPG : Chromatographie en phase gazeuse
- CPL : Chromatographie en phase liquide
- CCM : Chromatographie sur couche mince
- bpy : 2,2'-bipyridine
- PPh_3 : Triphénylphosphine
- AIBN : Azobisisobutyronitrile
- HMPT : Hexaméthylphosphoretriamide
- TME : Transfert monoélectronique
- RC : Réducteur Complexe (1)
- NiRC : Réducteur Complexe au nickel (1)
- NiRC-bpy : Réducteur Complexe au nickel préparé en présence de 2,2'-bipyridine (1)
- NiRC-PPh_3 : Réducteur Complexe au nickel préparé en présence de triphénylphosphine (1)

INTRODUCTION GENERALE

I. INTRODUCTION GENERALE.

La désulfuration des produits organiques fait partie de ces réactions qui ont toujours préoccupé les chimistes organiciens, tant du point de vue recherche fondamentale qu'appliquée.

De ce dernier point de vue, l'élimination de dérivés sulfurés polluants des matières premières ou des carburants produits en gros tonnages, a posé et pose toujours problème.

Il n'est donc pas étonnant que l'on rencontre depuis plus de 40 ans (2a) dans la littérature des études portant sur la mise au point de réactifs de désulfuration. Il est intéressant de constater que de telles études continuent à être effectuées (3) montrant que le problème est difficile à résoudre et n'a pas obtenu de solution générale satisfaisante, pour autant qu'une solution existe.

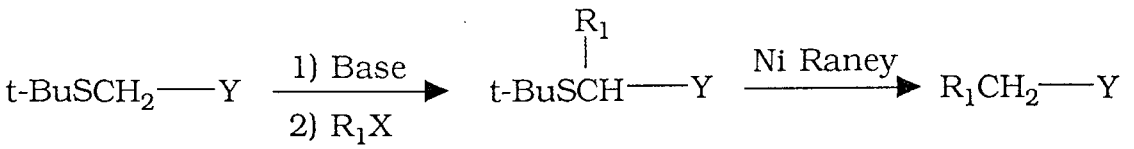
L'intérêt pour les réactions de désulfuration s'est encore accru à partir du moment où les dérivés sulfurés ont été utilisés comme auxiliaires en synthèse organique fine.

Du point de vue purement académique (c'est à dire en laissant de côté l'aspect prix de revient), le problème de la désulfuration en chimie fine est plus difficile à résoudre que le problème de la pollution industrielle.

En effet, on ne peut plus se permettre de travailler dans des conditions de température ou de pression très élevées car la plupart du temps les molécules à désulfurer sont fragiles.

De plus, il faudra trouver des réactifs chimiosélectifs, autrement dit tolérant la présence de groupements fonctionnels les plus divers. En effet, le but est généralement d'utiliser un groupement sulfuré pour activer une molécule insuffisamment réactive et d'introduire des fonctions puis de se débarrasser du groupement sulfuré (figure 1) (4).

Figure 1.



Y=COOMe, COO-t-Bu, CN, COMe.

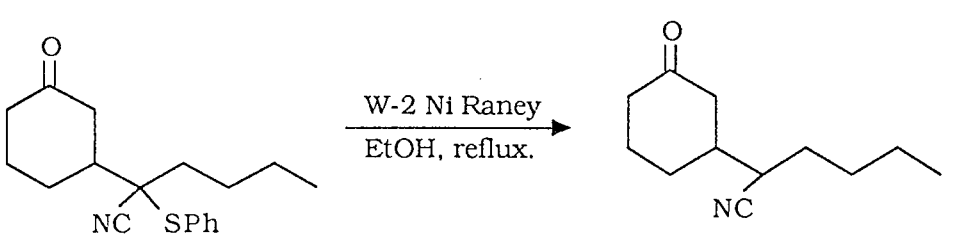
Rappels bibliographiques.

L'examen de la littérature montre qu'il existe de nombreuses méthodes de désulfuration: les premières consistant à utiliser des réducteurs tels que les métaux de transition utilisés sous forme de complexes ou de métaux activés; les autres systèmes rassemblant les hydrures en milieu aprotique, certains métaux des groupes Ia, IIa, IIIa et IVa ou leurs amalgames.

La première famille réunit les métaux de transition. Très souvent ces réactifs doivent être utilisés en large excès. Parmi eux, le nickel occupe une place prépondérante. On le trouve utilisé le plus souvent sous forme de Nickel de Raney. En fait, cette appellation est inexacte puisqu'il existe huit Nickel de Raney (2b, 2c). Les plus fréquemment employés sont le W-2 et le W-4.

Ni W-2 désulfure les thioéthers en présence de groupements esters et nitriles (figure 2) (4,5,6). Il tolère, s'il est désactivé, les groupements carbonyles (7) et les doubles liaisons (8a,8b,8c). Les thiophènes tétrasubstitués donnent avec Ni W-2 des mélanges de diènes et de produits saturés (9). Il réduit les 1,3-dithianes (10).

Figure 2.



Ni W-4 désulfure des sulfones (11), des phénylthioéthers et des 1,3-dithiolanes en tolérant des lactones (12). S'il est désactivé, il ne réduit pas les insaturations (13).

Ces nickels sont cependant loin d'être dépourvus d'inconvénients. Ainsi le nickel de Raney est appelé catalyseur mais il est toujours utilisé en très large excès. Du fait qu'il soit pyrophorique, sa préparation et son utilisation ne sont pas aisées. Par ailleurs, il est difficile de déterminer la quantité exacte de nickel utilisé en raison de la nécessité de le conserver humide d'où parfois la non-reproductibilité des manipulations. Le nickel de Raney ne conduit généralement pas à des réactions stéréosélectives, puisqu'il réduit les doubles liaisons (14), les groupements nitrés ou carbonyles (7) et qu'il conduit à l'hydrogénolyse (10). Enfin sa réactivité vis-à-vis des sulfones est faible. Certaines de ces réactions secondaires peuvent toutefois être éliminées ou diminuées en utilisant du nickel de Raney désactivé.

En ce qui concerne le mécanisme de désulfuration par le nickel de Raney, il apparaît que l'atome d'hydrogène qui remplace le soufre vient généralement de l'hydrogène contenu dans le catalyseur, mais le solvant peut aussi intervenir dans les réductions. Ce mécanisme est radicalaire, on observe une racémisation avec des substrats chiraux.

Les "Nickels de Brown" obtenus à partir des sels de nickel et de borohydrure de sodium ont également fait l'objet d'études intéressantes (16). Il faut cependant faire une remarque importante. Les nickels de Brown ne sont généralement pas utilisés comme les nickels de Raney. Ils sont, en effet, engendrés *in situ* par addition du borohydrure de sodium à un mélange de sel de nickel et du composé à désulfurer. Ces conditons sont idéales pour réaliser des hydrogénolyses. Si bien que les borures de nickel moins puissants que les nickels de Raney, sont aussi assez souvent peu chimiosélectifs (17,18). Ils tolèrent tout de même des doubles liaisons encombrées (17,19), des groupements hydroxyles (20a), carbonyles (19, 21) et des fonctions esters (20). De plus, ils ne désulfurent pas les sulfones (22).

L'intérêt majeur du borure de nickel est qu'il est non

pyrophorique et que la quantité de nickel utilisée est connue.

Ces dernières années, Eisch et ses collaborateurs ont montré que l'emploi de $Ni(COD)_2$ en présence de $LiAlH_4$ permettait aussi de réaliser des désulfurations (23). Dans ces conditions, les grands excès de nickel ne sont plus nécessaires, mais la chimiosélectivité est peu satisfaisante.

Cependant les travaux de ces auteurs sont particulièrement intéressants car, pour la première fois, un mécanisme de désulfuration a pu être avançé. Il a été montré que des transferts monoélectroniques intervenaient et jouaient un rôle tout aussi important que la présence d'hydrogène dans les nickels de Raney ou de Brown.

De la même façon, le système $NiCp_2Cl_2$-$LiAlH_4$ dans le THF permet de réduire la quantité de nickel utilisé par rapport aux références que sont le nickel de Raney et le nickel de Brown. Il désulfure les thiols, les thioéthers, les sulfoxydes, les sulfones et les dithiocétals dans des rapports de Ni/S variant de 1 à 8 (24). Ce système tolère les doubles liaisons, les groupements méthoxy, carbonyles et esters. Par contre, il réduit les groupements nitrés, les doubles liaisons conjuguées et les alcynes terminaux.

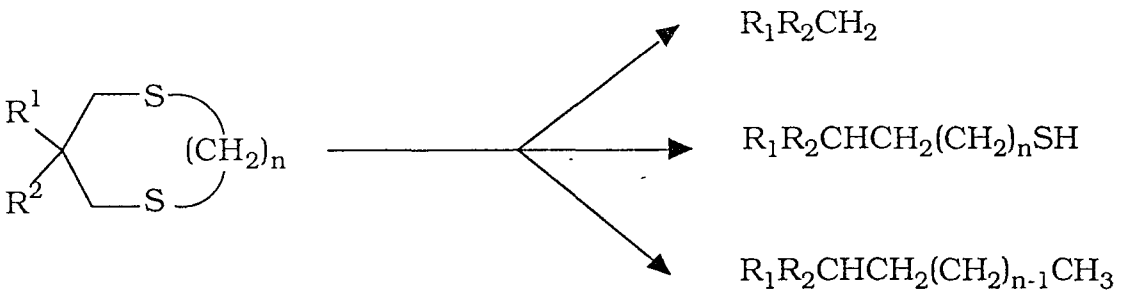
Dans la deuxième famille de réducteurs, et pour n'en citer que quelques-uns, nous mentionnerons les hydrures d'étain, l'hydrure de lithium et d'aluminium ou le borohydrure de sodium associés à des métaux tels que le magnésium, le calcium, le cuivre ou le zinc, les métaux seuls et les amalgames.

Les hydrures d'étain peuvent couper des liaisons C-S en présence d'AIBN dans le benzène ou le toluène (25).

L'hydrure de tributylétain désulfure les thioéthers de façon sélective en présence de groupements nitriles, esters, carbonyles (26), de lactones (27), β-lactames (28) et d'éthyléniques non conjugués (26,28). Par contre les composés halogénés sont réduits dans ces réactions. Lors de la monodésulfuration de dithiocétals on obtient le thiol correspondant

(29) (voir figure 3).

Figure 3.



Parmi les systèmes utilisant $LiAlH_4$ on trouve $CuCl_2$-$LiAlH_4$. Ce système est assez limité puisqu'il ne convient que pour les thioéthers, les dithiocétals (avec des rendements satisfaisants) (30) et les phényl vinyl sulfones de façon sélective dans ce dernier cas (31). Il est à noter que l'on observe la migration de la double liaison avec les thioéthers allyliques.

De nombreux sels ou complexes ont été combinés avec $NaBH_4$ pour la désulfuration. Il semble que le nickel donne les meilleurs résultats (nous l'avons vu plus haut). Notons cependant une exception, le système $NaBH_4$-$Pd(PPh_3)_4$ qui permet la désulfuration de sulfones allyliques sans isomérisation (32). Son application est toutefois assez limitée.

Les métaux, en particulier les alcalins et les alcalino-terreux, sont souvent utilisés pour couper les liaisons C-S.

Les métaux alcalins sont surtout utilisés dans la désulfuration de thioéthers, sulfoxydes, sulfones et dithiocétals (33).

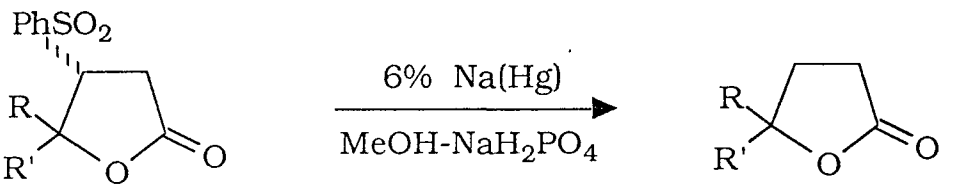
Ces désulfurations font intervenir un transfert monoélectronique qui se fait mieux en présence de composés aromatiques (naphtalène), on obtient alors des réactions sélectives.

L'utilisation de métaux alcalins (en large excès) dans l'ammoniac liquide ou dans des amines est aussi une méthode pour désulfurer les thioéthers, les dithiocétals et les sulfones en évitant souvent les réactions secondaires. Ces systèmes sont parfois plus performants que le nickel de Raney ou le borure de nickel pour réduire certains thioéthers (33,34,35).

La désulfuration par le calcium dans l'ammoniac liquide est utilisée pour réduire des mono- et dithiocétals (36).

L'amalgame Na(Hg) utilisé en large excès dans des alcools est connu pour désulfurer des thioéthers, des sulfoxydes et de nombreuses sulfones (2e-g,37), mais donne de nombreuses réactions secondaires. Il a été montré que l'amalgame 6% Na(Hg) en excès avec Na_2HPO_4 dans le méthanol est particulièrement efficace avec les sulfones, il est possible de faire une désulfonylation en présence d'alkylphényl thioéthers (38). Ce système tolère les éthers, les groupements triméthylsilyles (38), les esters (38, 39), les carbonyles (figure 4) (39), les doubles et triples liaisons non conjuguées (38,39), des acétals (38), des amides (40) et des lactones (41).

Figure 4.



Un autre amalgame Al(Hg) utilisé en large excès permet la désulfuration de sulfoxydes, sulfones et sulfonamides dans des conditions douces (2e-g). Le solvant utilisé est souvent THF-H_2O.

Al(Hg) réduit les liaisons carbone-halogène (27a) mais tolère les groupements trifluorométhyles (42), les doubles liaisons non conjuguées (43), permet la désulfonylation de vinyl sulfones de façon stéréosélective (31). Par contre, on observe une isomérisation avec des α-thiophényl-cétones (44).

Ces derniers (il s'agit des amalgames) sont particulièrement efficaces et relativement sélectifs. Cependant, les doubles liaisons sont souvent réduites, et lors de la désulfuration de cétones α-sulfonylées fonctionnelles, on a observé la réduction de groupements nitro et même carbonyles (45). Enfin ils présentent l'inconvénient d'être très riches en mercure (2 à 10 %).

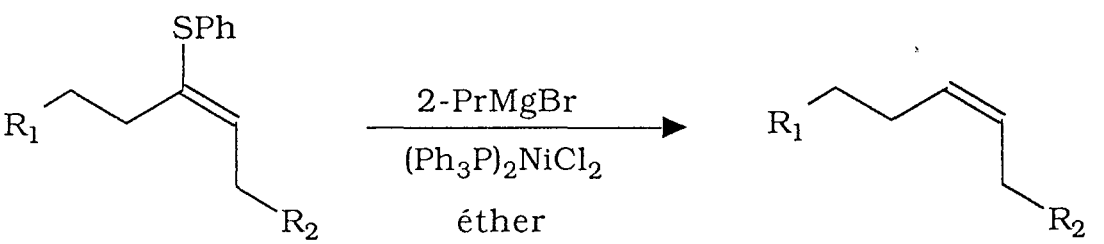
Il faut mentionner également le butyllithium, avec lequel on obtient à partir de 2,2-diaryl 3-dithiolanes et dithianes les thioalkyl-thioéthers correspondants (46). L'iodure de samarium a été utilisé pour

désulfurer des cétones α-thiophényles et phénylsulfoxyles (47). Des désulfurations de thiols et de thioéthers sont obtenues par des carbonyles de métaux de transition tels que $Mo(CO)_6$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Co_2(CO)_8$, $Os_3(CO)_{12}$ (48). On notera que la désulfuration de dithiocétals par $W(CO)_6$ ou $Mo(CO)_6$ amène à la dimérisation (49).

Lors de désulfurations de composés soufrés insaturés, on a souvent réduction, migration et isomérisation de la double liaison. Pour pallier à ces inconvénients, il a été montré que les agents de Grignard en présence de complexes de nickel donnent des résultats intéressants.

Les magnésiens tels que le bromure d'isopropylmagnésium ou le chlorure de butylmagnésium associés à certains sels de nickel, palladium ou fer ($Ni(acac)_2$), $NiCl_2(PPh_3)_2$, $PdCl_2(PBu_3)_2$, $Pd(acac)_2$, $Fe(acac)_2$) désulfurent sélectivement les sulfures vinyliques (figure 5) (50) en tolérant les acétals, les éthers et les groupements aryles (51). Ils respectent la stéréochimie de l'insaturation. Ce point est particulièrement intéressant, puisque souvent le manque de stéréosélectivité est un problème dans la réduction de composés vinyliques soufrés. Le seul autre système permettant cette conservation de stéréochimie est le dithionite de sodium qui conduit une désulfuration douce (addition-élimination anionique) avec de bons rendements (52).

Figure 5.



Nous venons de voir qu'il existe de nombreux systèmes de désulfuration aussi variés que les composés soufrés utilisés et que le nickel est le métal le plus couramment rencontré. Les transferts monoélectroniques jouent un rôle important dans un grand nombre de ces désulfurations. Donc, des agents contenant du nickel et possédant une

aptitude au transfert monoélectronique pourraient être de bons agents de désulfuration et cela en absence d'hydrogène.

Dans notre laboratoire sont étudiés depuis plusieurs années les Réducteurs Complexes (RC) composés d'hydrure de sodium (NaH), d'un alcoolate et d'un sel métallique. Par exemple, il a été montré que les Réducteurs Complexes au Nickel ou au Zinc sont capables de réaliser de nombreuses réductions (chimiosélectives, régiosélectives, asymétriques) (1x,1ab,1af,1al). Le Réducteur Complexe au Zinc additionné de triméthylchlorosilane est un nouvel agent d'hydrosilylation de dérivés carbonylés (1s). Sous pression normale d'oxyde de carbone, les Réducteurs Complexes permettent de carbonyler des dérivés halogénés (1p,1r). Ce sont aussi des catalyseurs d'hydrogénation tout à fait intéressants, car performants sous pression normale d'hydrogène (1n,1o). La préparation d'un Réducteur Complexe en présence de ligand permet d'obtenir des réactifs remarquables pour les couplages symétriques ou mixtes (1x,1y,1aa,1ag,1ah). On le voit, l'utilisation des Réducteurs Complexes est très diversifiée.

Les propriétés particulières de ces réactifs sont maintenant bien expliquées par la théorie de l'Activation Agrégative (1aq). En accord avec cette dernière, les Réducteurs Complexes, grâce aux métaux à bas degré d'oxydation qu'ils contiennent et à l'effet "staphylonucléaire" sont particulièrement aptes à réaliser des transferts monoélectroniques (TME).

Ils sont par ailleurs capables de stabiliser les radicaux organiques sous forme de "radicaux liés" transitoires. Enfin ils contiennent des hydrures particulièrement actifs pour les réactions de réductions.

Ces propriétés ont conduit tout naturellement à penser que les NiRC devaient être des agents de désulfuration efficaces.

Comme il est, par ailleurs, facile de moduler leurs propriétés en faisant varier la nature des agrégats qui les composent, on pouvait espérer obtenir des réactions chimiosélectives.

Par contre, il était difficile de prévoir si l'on arriverait à utiliser le nickel en quantité relativement moins importante qu'avec les nickels de Raney ou de Brown.

En effet, les espèces sulfurées de nickel formées ne sont pas

connues. Il est donc évident que l'on ne peut pas prévoir le nombre d'atomes de nickel nécessaire par atome de soufre. De plus, on ne peut pas prévoir non plus si le nickel actif sera régénéré dans le milieu par les espèces réductrices du Réducteur Complexe.

Nous verrons qu'en fait les Réducteurs complexes se sont révélés des agents de désulfuration très efficaces et chimiosélectifs. Par contre la quantité de nickel à utiliser par rapport au soufre est encore importante bien que plus faible que celle utilisée avec les nickels de Raney et de Brown.

Notre travail sera présenté en deux grandes parties:

- Exploration des possibilités des NiRC dans la désulfuration de dérivés hétérocycliques sulfurés.

- Application des NiRC à la désulfuration de composés soufrés simples ou fonctionnels.

Rappels sur les NiRC.

Avant d'exposer les travaux que nous avons réalisés, il nous faut rappeler quelques données, maintenant classiques, concernant les Réducteurs Complexes, mais cependant indispensables à la compréhension de ce qui suivra.

Les Réducteurs Complexes sont donc des réactifs constitués d'hydrure de sodium, d'un alcoolate et d'un sel métallique (MX_n). Ils sont notés MRC (M représentant le métal du sel métallique) et sont symbolisés sous la forme NaH - RONa - MX_n.

Les proportions relatives des constituants jouent un rôle important dans les propriétés des Réducteurs Complexes, si bien que l'on a pris l'habitude de représenter entre parenthèses les proportions relatives des constituants: MRC (x/y/z), x représentant la quantité d'hydrure, y celle d'alcoolate et z celle du sel métallique. Il faut souligner que la quantité initiale nécessaire d'hydrure est en fait x+y puisque y correspond à l'alcoolate activant engendré *in situ* et non à l'alcool.

Si besoin en est, la nature de l'alcoolate utilisé pour préparer le MRC est précisée sous la forme RONa-MRC (x/y/z) (exemple *t*-AmONa-NiRC (4/2/1) soit 4 NaH, 2 *t*-AmONa et 1 NiX_2).

Lorsque les NiRC sont préparés en présence de ligand (en général 2,2'-bipyridine ou triphénylphosphine), ils sont symbolisés NiRCL (L pour ligand) ce qui amène à l'abréviation NiRCL (x/y/z/t), t représentant la proportion de ligand (ex: t-AmONa-NiRC-bpy (4/2/1/2) soit 4 NaH, 2 *t*-AmONa, 1 NiX_2 et 2 bpy.)

En résumé les différentes représentations suivantes seront utilisées:

-MRC (x/y/z)
-RONa-MRC (x/y/z)
-MRCL (x/y/z/t)
-RONa-MRCL (x/y/z/t)

Pour un Réducteur Complexe au nickel, il a été démontré (1t) que, lorsque le réactif est prêt à l'emploi, le métal est sous le degré d'oxydation zéro. Or la réduction d'un équivalent de Ni^{II} nécessite deux équivalents de NaH.

$$2H^- + Ni^{II} \longrightarrow Ni^0 + H_2$$

Cela signifie que dans un NiRC (x/y/z) il reste en réalité (x-2z)H^-. Par exemple un NiRC (4/2/1) contient 1 Ni^0 pour 2 H^-. Par contre, il ne reste plus d'hydrure dans un NiRC (2/2/1).

Nous savons qu'il en est de même pour les ZnRC (1f) et d'autres réactifs comme ceux dérivant du cuivre, du cadmium, du cobalt ou du fer par exemple.

Par contre, l'incertitude est grande pour des réducteurs contenant du titane, du molybdène ou du tungstène et plus généralement avec tous les métaux polyvalents.

PREMIERE PARTIE

II. EXPLORATION DES POSSIBILITES DES NiRC DANS LE DOMAINE DES DESULFURATIONS.

II.1. Réactivité des Réducteurs Complexes *t*-AmONa-NiRC-(L) vis-à-vis de la phénoxathiine.

II.1.1. Introduction.

Il nous fallait tout d'abord savoir si les NiRC(L) étaient capables de réaliser des désulfurations et dans l'affirmative, déterminer les paramètres permettant d'optimiser leur efficacité.

Nous référant aux nombreuses études effectuées dans le laboratoire (1q,1x,1y,1ai,1an,1ax), nous avons choisi de faire cette étude en utilisant les Réducteurs Complexes préparés à partir d'acétate de nickel et d'alcool *tertio*-amylique (*t*-AmONa-NiRC(L)). Nous savions que $Ni(OAc)_2$ est le sel qui se réduit le mieux, et ces réactifs, dont la préparation est bien connue et reproductible, se sont, en effet, toujours révélés les plus efficaces dans leurs catégories, notamment dans les réactions de réductions (1q).

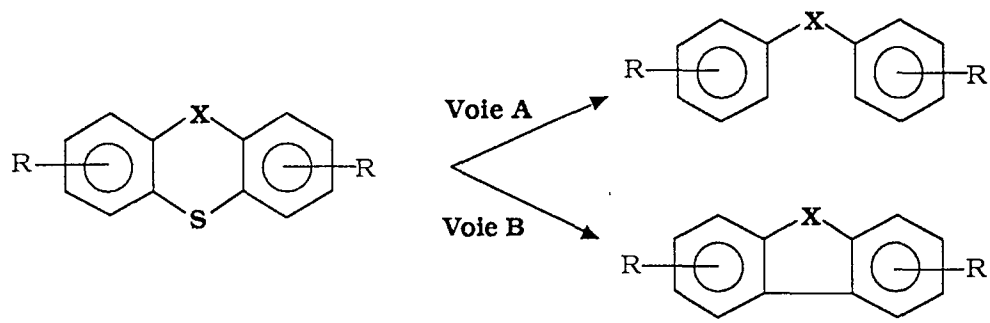
Il nous fallait, par ailleurs, choisir un substrat sulfuré organique capable de nous donner le maximum d'informations possibles sur le comportement des NiRC(L). Cependant la structure du substrat devait être telle qu'elle n'ait aucune tendance à donner diverses réactions secondaires, afin de ne pas multiplier les difficultés. Ces exigences nous ont dirigés vers la série aromatique.

L'examen de la littérature (23b,53a-b) montre que les hétérocycles sulfurés possédant deux noyaux benzéniques sont particulièrement dignes d'intérêt. Dans cette famille de dérivés sulfurés, trois groupes attirent particulièrement l'attention pour le but que nous nous sommes fixés:

- Les phénothiazines (X= NR, NH)
- Les dibenzothiophènes (X= liaison σ)
- Les phénoxathiines (X= O)

Leur désulfuration, souvent difficile, en fait des molécules valables pour tester l'efficacité d'un réactif. De plus, ces composés n'ont aucune tendance à donner des réactions secondaires telles que fragmentations ou réductions intempestives. Par contre, elles conduisent généralement à la production de deux types de produits, l'un correspond à une désulfuration hydrogénante (voie A) et l'autre à une désulfuration réductrice avec création d'une liaison carbone-carbone (voie B) (Schéma 1).

Schéma 1.



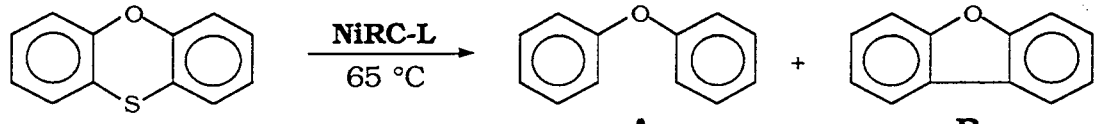
Depuis les travaux de Eisch et ses collaborateurs (23) sur ce type de composés, des mécanismes de réactions ont fait leur apparition grâce à l'étude d'agents de désulfuration en milieu homogène. Nous pouvions donc espérer tirer des conclusions concernant les mécanismes de réactions des Réducteurs Complexes et ainsi progresser dans la connaissance de ces réactifs.

Parmi les différents substrats à notre disposition et pour les études exploratoires, nous avons écarté les phénothiazinès car l'atome d'azote étant un poison de catalyseurs (54), son effet pouvait perturber nos observations.

Le dibenzothiophène est très intéressant, mais il peut conduire au biphénylène (voie B schéma 1), qui est ouvert par les métaux zéro et en particulier le $Ni^{(0)}$ (23a), ce qui, dans le cas présent, nous empêcherait d'obtenir les informations voulues. Nous verrons cependant par la suite que l'étude des dibenzothiophènes alkylés nous a beaucoup apporté en ce qui concerne l'aspect mécanistique.

Il restait donc la phénoxathiine qui ne présentait pas les inconvénients cités ci-dessus.

TABLEAU I : DESULFURATION DE LA PHENOXATHIINE PAR LES NiRC-L.



A **B**

Essai	Réactif [a]	Ni/S	Solvant (50ml)	Temps (h.)	Avancement (%)[b]	A (%)[b]	B (%)[b]
1	NaH-Ni(OAc)2 (6/1)	10	DME	18	0	-	-
2	tAmONa-Ni(OAc)2 (2/1)	10	DME	18	0	-	-
3	NiRC (4/2/1)	10	DME	27	95	92	3
4	NiRC (4/2/1)	10	THF	42	81	78	3
5	NiRC-bpy (4/2/1/2)	10	DME	3,25	100	78,5	21,5
6	NiRC-bpy (4/2/1/2)	10	THF	16,5	100	70	30
7	NiRC-bpy (4/2/1/2)	10	Hexane(+THF)	12	100	57	36
8	NiRC-bpy (4/2/1/2)	10	Benzène	47	97	65	31
9	NiRC-bpy (4/2/1/2)	10	Benzène(+THF)	16,5	50	42	8
10	NiRC-bpy (3/2/1/2)	10	DME	42	84	56	28
11	NiRC-bpy (2/2/1/2)	10	DME	40	87	86	1
12	NiRC-bpy (6/2/1/2)	10	DME	18,5	100	99	1
13	NiRC-bpy (4/2/1/2)	5	DME	18	87	63	22
14	NiRC-bpy (4/2/1/2)	2,5	DME	42	88	40	48
15	NiRC-bpy (4/2/1/2)	1,5	DME	42,5	64	14	50
16	NiRC-PPh3 (4/2/1/4)	10	DME	1	98	59	37
17	NiRC-PPh3 (4/2/1/4)	1,5	DME	17,5	98	30	64

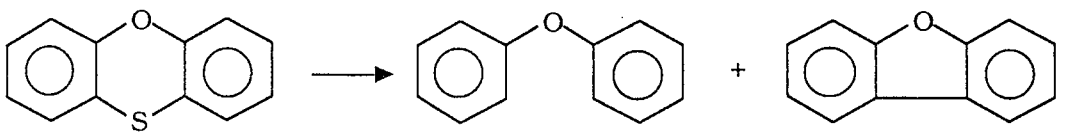
a) Essais effectués à partir de 10mmoles de Ni(OAc)2 .

b) Rendement déterminé en CPG par la méthode de l'étalon interne.

II.1.2. Désulfuration de la phénoxathiine par les NiRC et NiRCL.

La désulfuration de la phénoxathiine peut conduire selon le schéma 2 à deux produits, le diphényléther et le dibenzofurane.

Schéma 2.



D'après la littérature, on constate que la désulfuration des composés hétérocycliques semble difficile. Ainsi $LiAlH_4$ dans le THF ne désulfure pas ces substrats (23c). Le potassium dans l'ammoniac liquide réduit les liaisons aromatiques mais n'a aucun effet sur les liaisons C-S dans ce cas (55). Par contre Eisch et ses collaborateurs décrivent la désulfuration de la phénoxathiine avec le système $Ni(COD)_2$-bpy. Mieux encore, ils peuvent orienter la réaction en favorisant soit l'ouverture soit la contraction de cycle en associant ou pas $LiAlH_4$ au $Ni(COD)_2$-bpy. Ces réactions sont effectuées avec des rapports Ni/S de deux.

Concernant les NiRC(L) nous avons rapporté dans le tableau I les résultats significatifs que nous avons obtenus.

Nous pouvons immédiatement constater que les NiRC ainsi que les NiRCL sont des agents de désulfuration efficaces.

Les essais de contrôle (essais 1 et 2) montrent, une fois de plus, que tous les constituants d'un Réducteur Complexe sont indispensables à son activité.

Il est intéressant de constater que les NiRCL sont plus réactifs (temps de réaction plus courts) que les NiRC correspondants (comparer essais 3, 5 et 6). Cependant à conditions identiques, la présence d'un ligand favorise souvent la désulfuration avec formation de liaison carbone-carbone au détriment du produit de désulfuration hydrogénante.

Ces résultats, rapprochés de ceux obtenus dans les couplages de dérivés halogénés aromatiques (1y,1aa), peuvent laisser supposer la formation d'intermédiaires transitoires provenant d'insertions de nickel dans les liaisons C-S. La stabilisation de ces intermédiaires par un ligand favoriserait les réactions de couplages plutôt que les simples réductions. Nous verrons que cette hypothèse semble bien confirmée par les résultats que nous exposerons ultérieurement.

Concernant la nature du ligand, notons que la triphénylphosphine conduit à des RC un peu plus réactifs que la bipyridine. Cependant l'isolement des produits étant plus fastidieux avec la triphénylphosphine, nous avons préféré utilisé la bipyridine, chaque fois que cela était compatible avec le composé désulfuré à isoler.

Comme à l'habitude, le solvant joue un rôle important sur la réactivité des RC sans que l'on sache bien prévoir à l'avance son influence. Nous constatons la disparition totale du substrat de départ avec le DME, le THF, l'hexane et le benzène (essais 5 à 8), le produit majoritaire étant dans tous les cas le diphényléther, mais les temps de réaction sont variables. Manifestement ici, le DME semble le mieux convenir.

Les deux derniers paramètres que nous avons étudiés sont les variations des proportions relatives des constituants des NiRCL et celles du rapport Ni/S (défini comme le nombre de moles de $Ni(OAc)_2$ du RC par rapport au nombre de moles de soufre du substrat).

Comme nous pouvions nous y attendre, la diminution de la quantité de NaH, toute chose étant égale par ailleurs, diminue considérablement la réactivité des RC et conduit à une augmentation relative du produit de couplage au détriment du produit de réduction (essais 10, 11 et 12).

Concernant le rapport Ni/S, plusieurs remarques doivent être faites. Tout d'abord avec les NiRCL, de bons rendements de désulfurations sont observés avec un rapport de 10, alors qu'avec les réactifs hétérogènes classiques, ce sont des rapports variant entre 10 et 60 qu'il

faut utiliser (2c,54). De plus, une réactivité remarquable bien que difficilement utilisable, a été observée pour les NiRCL avec des rapports de 5, 2,5 et même 1,5.

Nous noterons aussi l'augmentation de la proportion du produit de cyclisation lorsque la valeur du rapport Ni/S est diminuée (essais 13, 14 et 15). C'est une observation générale pour laquelle nous n'avons pas trouvé d'explication dans la littérature. Les réactions de cyclisation-couplage, quelle que soit leur nature (50b, 51, 56), utilisant comme substrat de départ un dérivé sulfuré et un réactif contenant du nickel nécessitent des quantités beaucoup moins importantes de ce métal que les réductions correspondantes. Les premières peuvent être catalytiques alors que les secondes nécessitent un large excès de nickel. Tout se passe comme si les espèces sulfurées de nickel fournies au cours des réactions étaient régénérées facilement lorsqu'il s'agit de réactions de cyclisation-couplage et pas du tout lorsqu'il s'agit de réductions.

En résumé, cette étude exploratoire nous a montré que les NiRC et les NiRCL sont des agents de désulfuration potentiellement intéressants. Plus actifs que les réactifs hétérogènes habituellement utilisés, ils présentent aussi l'avantage d'être facilement préparés, de ne pas être pyrophoriques, et, point essentiel, leurs propriétés peuvent être facilement modulées.

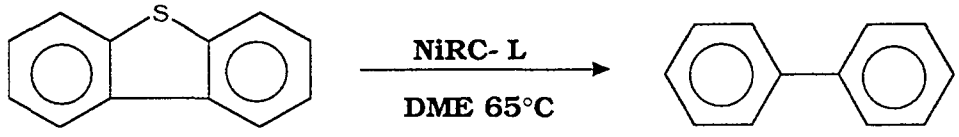
Nous allons voir, bien que nous ne soyons pas arrivés à résoudre tous les problèmes posés, que les espoirs que nous pouvions fonder sur les NiRC n'ont pas été déçus.

II.2. Désulfuration de dibenzothiophènes par les NiRC et les NiRCL.

II.2.1. Réactivité des NiRC vis-à-vis du dibenzothiophène.

Le dibenzothiophène est réputé comme étant très difficile à désulfurer. Le nickel de Raney ou le potassium dans l'ammoniac liquide

TABLEAU II: DESULFURATION DU DIBENZOTHIOPHENE PAR LES NiRC-L.



A

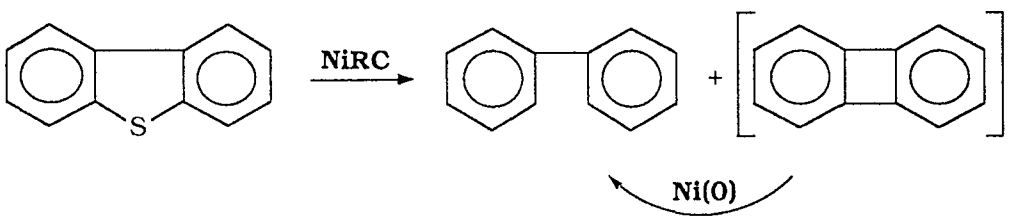
essai	Réactif [a]	Ni/S	Temps (h.)	Avancement (%) [b]	A (%) [b]
18	NiRC (4/2/1)	10	10	100	100
19	NiRC(4/2/1)	5	42	80	80
20	NiRC-bpy(4/2/1/2)	10	2	100	100
21	NiRC-bpy(2/2/1/2)	10	22	20	20
22	NiRC-bpy(4/2/1/2)	5	7	100	100
23	NiRC-bpy(4/2/1/2)	2,5	24	40	40
24	NiRC-PPh_3(4/2/1/4)	10	3	94	94
25	NiRC-PPh_3(4/2/1/4)	2,5	66	63	63

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de $Ni(OAc)_2$ dans 50 ml de DME.
b) Rendement déterminé en CPG par la méthode de l'étalon interne.

ne sont pas capables de le réduire (2c, 54). La désulfuration est possible avec le lithium dans le dioxane mais les rendements sont mauvais (57). Son étude n'en était donc que plus intéressante.

Ici le seul produit attendu était le biphényle car le biphénylène est, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, ouvert par les complexes du $Ni^{(0)}$. La réaction attendue était donc celle rapportée dans le schéma 3.

Schéma 3.



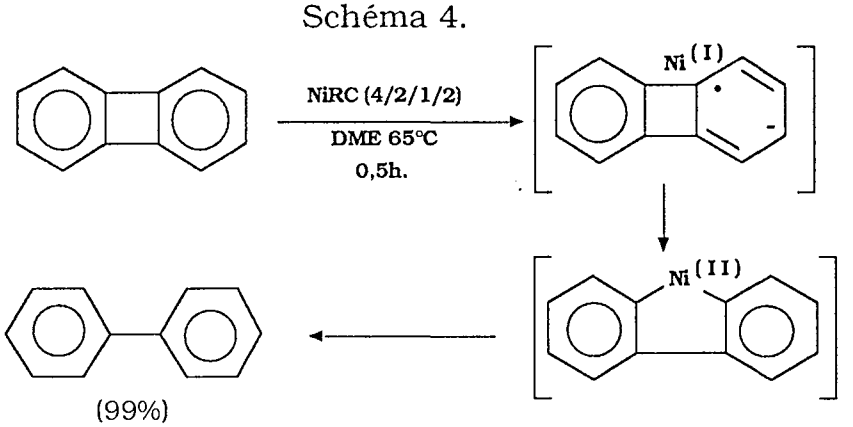
Compte tenu des résultats obtenus avec la phénoxathiine, nous avons réalisé les réactions rapportées dans le tableau II.

Ces données confirment nos observations précédentes, à savoir que les NiRC sont efficaces avec des rapports Ni/S égaux à 10 et qu'une activité tout à fait raisonnable est trouvée pour Ni/S égal à 5.

La littérature signale que des rapports variant entre 10 et 50 doivent être utilisés avec les réactifs hétérogènes (2c).

Notons enfin que nous avons vérifié que les NiRC ouvrent effectivement le biphénylène pour conduire au biphényle (Schéma 4).

Schéma 4.



Ce résultat confirme bien, s'il en était besoin, que le NiRC contient du $Ni^{(0)}$ ainsi qu'il avait été montré antérieurement (1t).

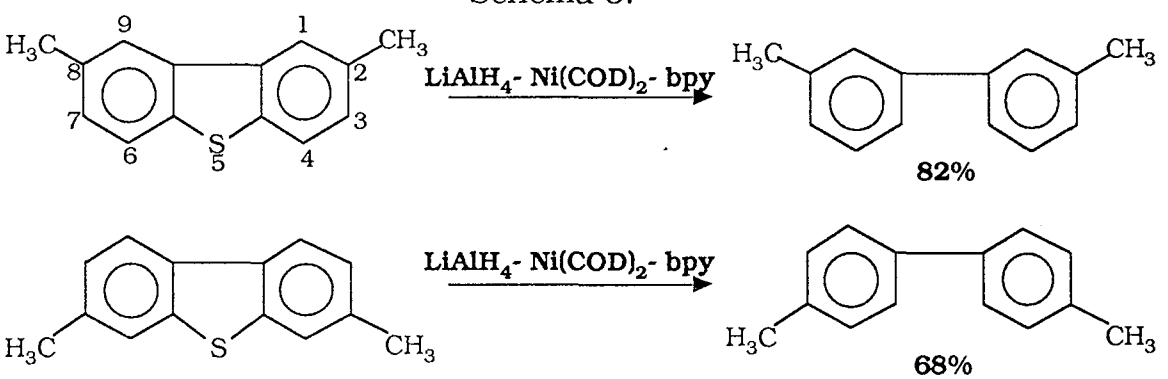
II.2.2. Désulfuration de dibenzothiophènes diméthylés.

II.2.2.1. Introduction.

Dans la famille des dibenzothiophènes, les diméthyl-dibenzothiophènes symétriquement substitués nous sont apparus comme particulièrement intéressants à examiner.

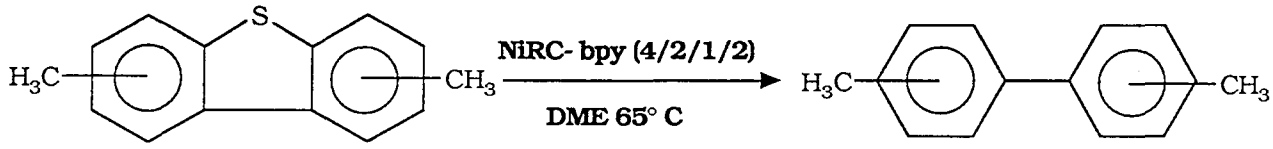
En effet, Eisch et ses collaborateurs ont étudié la désulfuration par le système $LiAlH_4$-$Ni(COD)_2$-bpy des 2,8- et 3,7-diméthyldibenzo-thiophènes qui conduisent respectivement et dans des conditions identiques au 3,3'- et 4,4'-diméthylbiphényles (schéma 5).

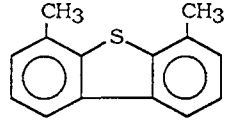
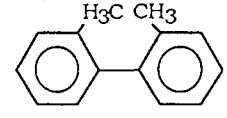
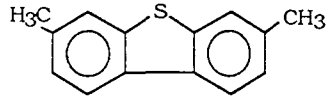
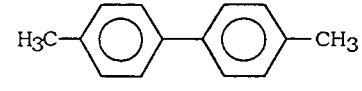
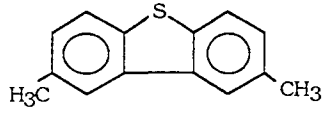
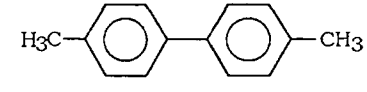
Schéma 5.



Les réactivités relatives de ces deux diméthyldibenzothiophènes par rapport à ce réactif de désulfuration montrent que le groupement méthyle (électrodonneur) retarde la coupure de la liaison carbone-soufre. En effet, les groupements méthyles déstabilisent la formation du radical anion intermédiaire (schéma 6). La densité électronique de l'hétérocycle est augmentée par la présence des groupements méthyles ainsi les diméthyldibenzothiophènes (2,8- et 3,7-) accepteront moins facilement des électrons du complexe $Ni^{(0)}$ que le dibenzothiophène.

TABLEAU III: DESULFURATION DE DIBENZOTHIOPHENES DIMETHYLES.

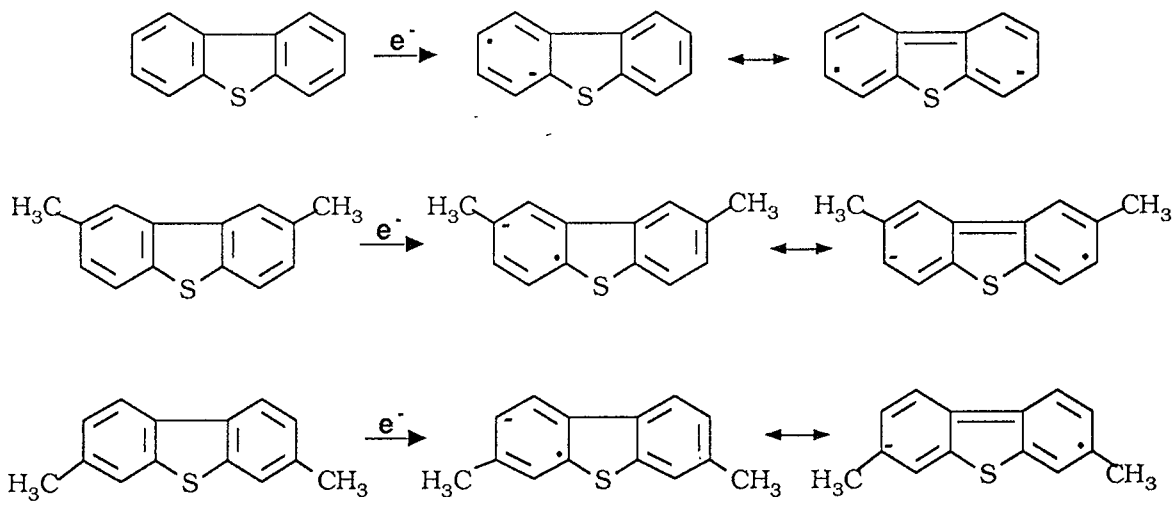


essai	Subtrat	Ni/S[a]	Temps (h.)	Avancement (%) [b]	Produits (%) [b]
26		10	70	15	 (15)
27		10	46	40	 (40)
28		10	4	100	 (100)

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de Ni(OAc)2 dans 50 ml de DME.

b) Rendement déterminé par CPG par la méthode de l'étalon interne.

Schéma 6.



Pour notre part, nous avons décidé d'étudier les 4,6-, 3,7-, 2,8-diméthyldibenzothiophènes. Les deux derniers composés devaient nous permettre de comparer nos résultats avec ceux de Eisch et ses collaborateurs (23b-c). Par contre, le premier n'a pas été étudié par ces auteurs. Il nous a pourtant paru intéressant: en effet, si l'approche de l'agent de désulfuration a bien lieu sur le soufre et si le réactif est sensible à l'encombrement stérique alors nous devrions observer une différence de réactivité, qui ne sera pas seulement due, cette fois-ci à des effets électroniques.

II.2.2.2. Résultats et mécanisme.

Nous avons utilisé les conditions optimales trouvées pour le dibenzothiophène. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau III.

Nous pouvons relever plusieurs faits particulièrement intéressants.

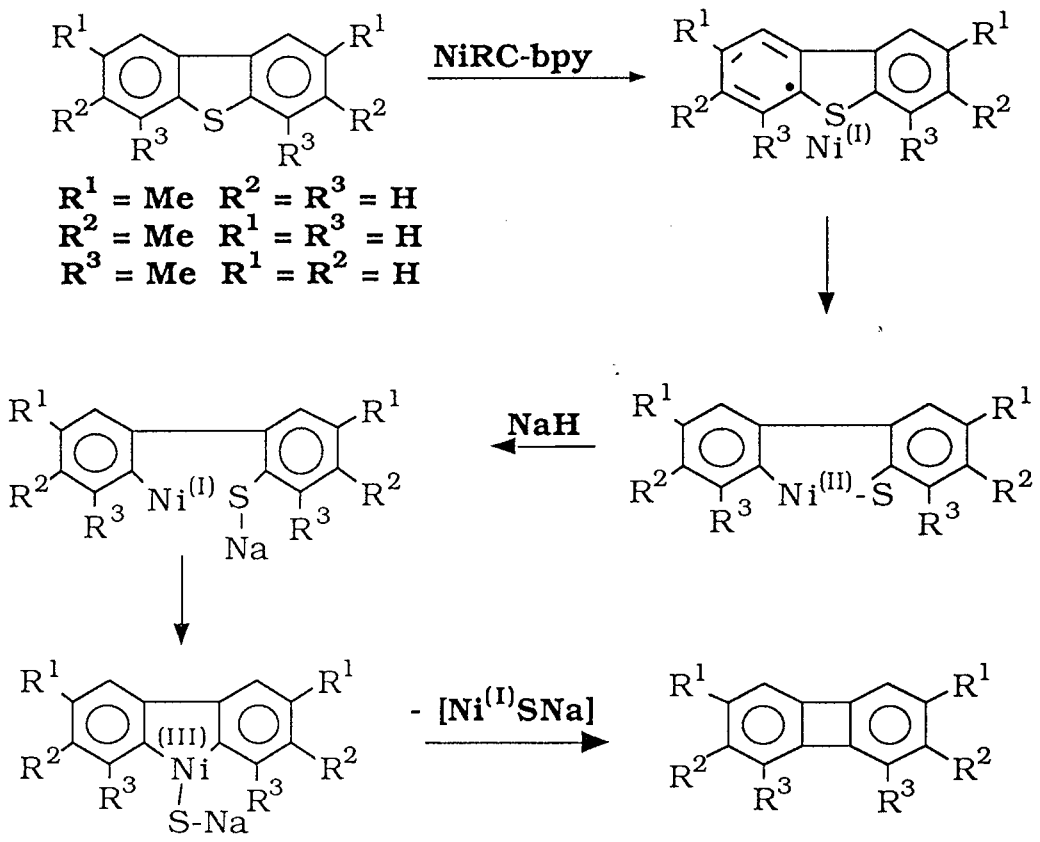
Tout d'abord nous observons, comme Eisch, une différence de réactivité tout à fait notable entre les 3,7- et 2,8-diméthyldibenzothiophènes (essais 27 et 28), ce dernier étant beaucoup plus réactif. Nous sommes, de ce point de vue, complètement en accord

avec les résultats des auteurs cités, ce qui nous indique le mécanisme intervenant lors des premières étapes de désulfuration (formation d'un radical anion). Par contre, nous ne voyons que la formation du 4,4'-diméthylbiphényle, ce qui montre que nos mécanismes divergent au niveau des dernières étapes (désulfuration proprement dite et formation des produits).

Ensuite, nous remarquerons la très faible réactivité du dérivé diméthylé en position 4 et 6 (essai 26). Ainsi que nous l'avions suggéré plus haut, ceci ne peut être dû qu'à des effets stériques apportant ainsi un argument pour une approche du NiRC par l'atome de soufre du substrat. De plus, il apparaît que nos réactifs sont sensibles à l'encombrement stérique. Cette sensibilité avait déjà été montrée au laboratoire lors de l'étude de la réduction de cétones (1ab).

Compte tenu de nos résultats et de ceux de Eisch et ses collaborateurs, nous pensons pouvoir proposer le mécanisme rapporté dans le schéma 7 en ce qui concerne la désulfuration proprement dite.

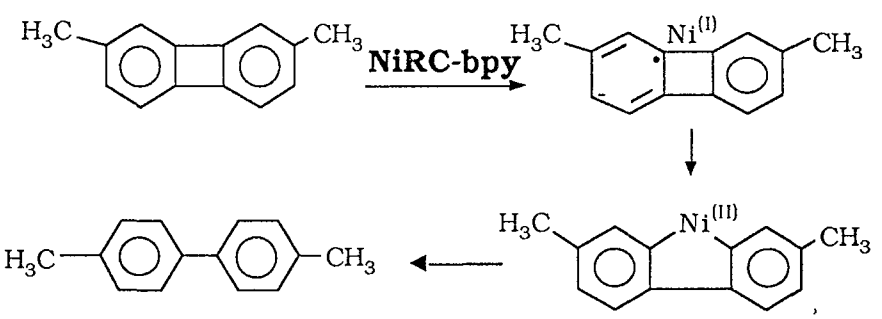
Schéma 7.



Le transfert monoélectronique de la première étape peut être, bien sûr, discutable. Cependant si l'on se réfère aux travaux de Kochi (58) ayant trait à l'insertion d'un métal $M^{(0)}$ dans une liaison carbone-halogène, il n'apparaît pas comme déraisonnable. Par ailleurs, si une telle étape n'intervenait pas, on n'expliquerait pas la différence de réactivité observée entre les 3,7- et 2,8-diméthyldibenzothiophènes. Les étapes suivantes comportent une insertion avec formation d'une entité contenant un $Ni^{(II)}$ puis une réduction en $Ni^{(I)}$, ce qui permet une seconde insertion dans la deuxième liaison C-S avec formation d'un métallacycle comportant un $Ni^{(III)}$ permettant un couplage réducteur.

Le fait que nous n'obtenions que le 4,4'-diméthylbiphényle au lieu des deux biphényles attendus montre que nous passons par un intermédiaire commun qui ne peut être que le 3,3'-diméthylbiphénylène. L'ouverture de ce dernier pourrait s'opérer de la même façon que pour le dibenzothiophène, suivant le mécanisme proposé dans le schéma 8.

Schéma 8.

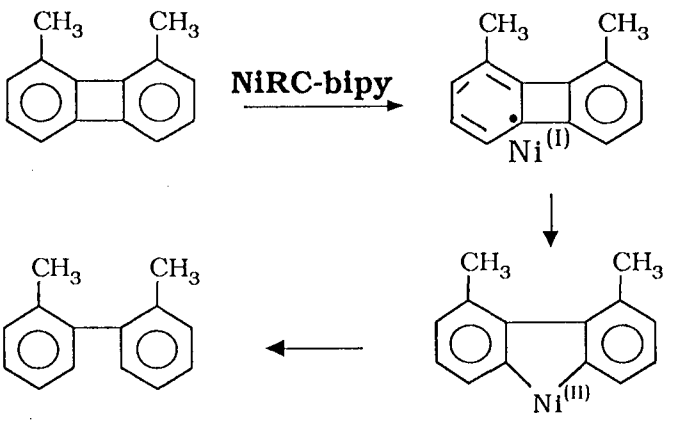


Il est clair que les effets électroniques des méthyles doivent, là encore, gouverner la formation du radical anion le plus stable et l'insertion du nickel dans la liaison carbone-carbone 1-1' du biphénylène.

Finalement, il est tout aussi remarquable que le seul hydrocarbure isolé en partant du 4,6-diméthyldibenzothiophène soit le 2,2'-diméthylbiphényle. Ce résultat apporte un argument supplémentaire à la formation d'un biphénylène puisque la partie sulfurée se retrouve transformée en liaison carbone-carbone. Par ailleurs, l'attaque du

biphénylène intermédiaire par le NiRC doit avoir lieu par le côté le moins encombré ce qui justifie la formation d'un seul isomère. Nous proposons donc le schéma 9 comme mécanisme d'ouverture, et donc étape finale de désulfuration du 4,6-diméthyldibenzothiophène.

Schéma 9.

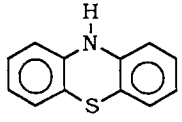
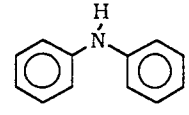
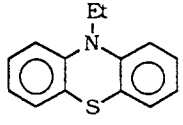
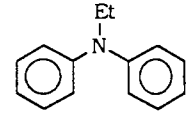
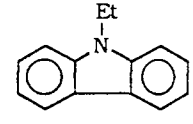
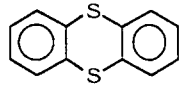


Ces mécanismes et résultats sont, là encore, tout à fait cohérents avec ce qui a été trouvé lors de l'étude des couplages de dérivés halogénés aromatiques (1ag,1ah). Le comportement des NiRCL y est assez semblable.

En fait, il apparaît de plus en plus que les hypothèses de base de l'Activation Agrégative constituent une image assez bonne des résultats observés (1aq). Les agrégats de Réducteur Complexe sont des donneurs d'électrons dans lesquels la faculté de transfert monoélectronique est considérablement renforcée par la présence du métal. De plus, ce dernier joue le rôle habituel des métaux à bas degré d'oxydation et les ions hydrures jouent le rôle de "fournisseurs" d'électrons lorsque le besoin s'en fait sentir.

Le rôle de l'alcoolate est de constituer une matrice stabilisant les espèces métalliques à bas degré d'oxydation, de favoriser les transferts électroniques et de permettre à l'ensemble du réactif d'avoir un "effet staphylonucléaire" stabilisant les espèces radicalaires.

TABLEAU IV: DESULFURATION D'AUTRES HETEROCYCLES AROMATIQUES SULFURES.

essai	Substrat	Réactif [a]	Ni/S	solvant	temps (h)	Avancement [b] %	Produits [b]					
29		NiRC (5/2/1)	10	THF	42	99						
30		NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	32	99						
31		NiRC- PPh3 (4/2/1/4)	10	DME	18	99						
32		NiRC (5/2/1)	10	THF	43	48		48		-		
33		NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	18	53		39		13		
34		NiRC- PPh3 (4/2/1/4)	10	DME	18	99		98		1		
35		NiRC (5/2/1)	10	THF	5	56	Ph-S-Ph	-	Ph-Ph	-	Ph-H	56
36		NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	0,5	100		-		4		95
37		NiRC- bpy (4/2/1/2)	2,5	DME	18,5	96		4		26		65
38		NiRC- PPh3 (4/2/1/4)	10	DME	1	100		-		120		50
39		NiRC- PPh3 (4/2/1/4)	2,5	DME	3	93		4		55		34

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de Ni(OAc)2 dans 50 ml de solvant.
b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.

II.3. Généralisations à d'autres hétérocycles sulfurés.

A la vue des résultats précédents (phénoxathiine et dibenzothiophène) nous avons essayé d'étendre nos désulfurations à d'autres hétérocycles sulfurés. Nous avons choisi pour cela quelques composés représentatifs.

Pour ce choix, nous avons été guidés par deux motivations.

- Premièrement, utiliser des molécules sulfurées bien connues et classiquement étudiées dans le cadre des désulfurations afin de pouvoir mieux situer les NiRCL,

- deuxièmement, explorer la chimiosélectivité des NiRCL à travers l'étude de quelques molécules sulfurées fonctionnelles, et en particulier insaturées. En effet, il est bien connu que les réactions secondaires (et souvent principales !) rencontrées lors de désulfurations sont les réductions d'insaturations telles que les éthyléniques ou les groupements carbonyles.

II.3.1. Désulfuration des phénothiazines et du thianthrène.

Tout d'abord, et afin de compléter le tableau des comparaisons en série dibenzohétérocyclique nous avons examiné les désulfurations rapportées dans le tableau IV.

A leur sujet, la littérature rapporte les observations très brièvement résumées ci-après. $LiAlH_4$ donne de très faibles rendements de désulfuration (23c). Un sel de nickel (NiX_2) associé avec $LiAlH_4$, iBu_2AlH ou $NaBH_4$ donne des résultats très moyens (59). Seul Eisch, en utilisant son système $Ni(COD)_2$-$LiAlH_4$-bpy, obtient des résultats satisfaisants avec un rapport Ni/S faible (égal à 2).

Concernant les NiRCL, il apparaît que la phénothiazine (essai 31) est désulfurée facilement. Les réactivités relatives des NiRC et NiRCL sont en accord avec ce que nous avons rencontré précédemment.

Le résultat obtenu avec la N-éthylphénothiazine confirme un phénomène intéressant, déjà rencontré au laboratoire, à savoir la modification des propriétés des NiRC par addition de ligand ou par modification de ce dernier. Mise à part la plus faible réactivité du NiRC-bpy par rapport au NiRC-PPh_3 (essais 33 et 34), il apparaît que le premier est plus favorable à la création de liaison carbone-carbone. Ceci pourrait laisser supposer une plus forte stabilisation du complexe intermédiaire et sa transformation par couplage réducteur avant sa destruction en composé réduit.

Cependant, dans l'étude du thianthrène, il semblerait que l'influence des ligands (bipyridine et triphénylphosphine) soit inversée. Mais une donnée supplémentaire est à prendre en compte. En effet, dans la littérature (60), il a été montré que lorsque le nickel est ligandé par la triphénylphosphine, il peut y avoir un transfert de groupement phényle sur le dérivé aromatique (cela confirme que dans nos systèmes la phosphine est vraiment ligandé au nickel). Avec un rapport Ni/S=10, le NiRC-bpy ne donne pratiquement que du benzène (essai 36), alors que le NiRC-PPh_3 donne du biphényle et du benzène, le rendement étant supérieure à 100% (essai 38).

Avec les NiRC, nous obtenons uniquement le produit de réduction pour les trois substrats (essais 31, 32 et 35).

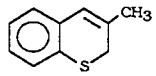
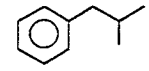
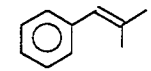
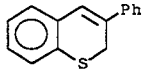
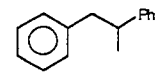
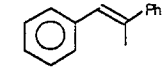
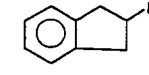
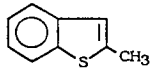
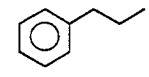
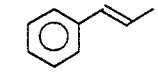
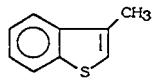
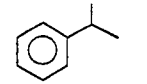
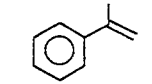
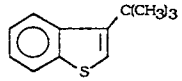
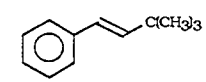
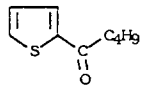
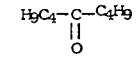
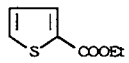
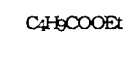
De ces travaux, il semble donc ressortir que moyennant une étude plus approfondie, il doit être possible, par le choix judicieux de ligands, d'utiliser les NiRCL dans des réactions de synthèse de cycles par désulfuration cyclisante. Nous pensons que ce domaine de réactivités mériterait d'être examiné dans le futur.

II.3.2. Désulfuration de thiopyranes et de thiophènes substitués.

Nous nous sommes tournés ensuite vers les classiques benzothiopyranes, benzothiophènes et les thiophènes eux-mêmes.

La littérature rapporte par exemple que le 1-phényl-2-(cyanoéthyl)-benzothiophène n'est pas désulfuré par le système $CoCl_2$-

TABLEAU V: DESULFURATION DE COMPOSES BENZOTHIOPHENIQUES, BENZOTHIOPYRANIQUES ET THIOPHENIQUES.

essai	Substrat	Réactif [a]	Ni/S	solvant	Temps (h.)	avancement (%) [b]	Produits (%) [b]
40		NiRC (5/2/1)	5	THF	22	62	 18  44
41		NiRC- bpy (4/2/1/2)	20	DME	1,5	100	75 -
42		NiRC- bpy (4/2/1/2)	5	DME	19	100	52 47
43		NiRC (5/2/1)	10	THF	19,5	15	 4  -  11
44		NiRC- bpy (4/2/1/2)	5	DME	16	100	40 43 16
45		NiRC (5/2/1)	20	THF	1	100	 99  -
46		NiRC- bpy (4/2/1/2)	5	DME	22	48	21 27
47		NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	15	100	99 -
48		NiRC (5/2/1)	5	THF	18,5	77	 4  73
49		NiRC- bpy (4/2/1/2)	5	DME	18	82	- 81
50		NiRC (5/2/1)	5	THF	48	46	 46
51		NiRC- bpy (4/2/1/2)	5	DME	48	79	71
52		NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	2	100	 96
53		NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	3	100	 100

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de Ni(OAc)2 dans 50 ml de solvant à 63°C.
b) Rendement déterminé par CPG par la méthode de l'étalon interne.

$NaBH_4$, par contre le groupement nitrile est réduit en amine (62). Les thiophènes substitués sont réduits par le $NaBH_4$ en donnant des mélanges d'alcènes et de produits saturés. Les rapports de Ni/S varient de 10 à 30 (9). Le Nickel de Raney dans l'éthanol, le dioxane ou le toluène désulfure en produit saturé (62).

Pour notre part, nous avons choisi d'étudier les quelques substrats représentatifs rapportés dans le tableau V.

La première remarque générale que l'on peut faire est qu'il existe au moins un NiRC ou NiRCL capable dans des conditions opératoires adaptées, de désulfurer complètement et avec d'excellents rendements ces dérivés hétérocycliques. Ce résultat était attendu, compte tenu de ce que nous avons rapporté dans les paragraphes précédents.

Plus intéressantes sont les observations concernant la chimiosélectivité des NiRC et NiRCL. Bien que dans cette étude exploratoire, nous n'ayons pas essayé d'optimiser les résultats (cela sera effectué dans un chapitre ultérieur), il est apparu qu'il devait être possible de réaliser des désulfurations avec conservation de liaisons éthyléniques.

Avec des rapports Ni/S faibles (de l'ordre de 5) des conservations significatives d'insaturations sont, en effet, obtenues (essais 42, 44, 49, 51). L'encombrement stérique de l'insaturation joue dans deux sens opposés. En effet, plus la double liaison est substituée, moins il y a de réduction. Par contre, un encombrement élevé diminue la vitesse de désulfuration et augmente le temps de réaction, donc la probabilité de réduction de l'insaturation. La présence d'un ligand et d'un solvant tel que le DME favorise la conservation de la double liaison (essais 42, 44, 49).

Bien que, répétons-le, nous n'ayons pas optimisé nos résultats, il apparaît tout de même que les NiRC et les NiRCL sont des agents de désulfuration possédant une chimiosélectivité certaine.

Cette chimiosélectivité est clairement apparente en série thiophénique où l'on observe la conservation des fonctions cétones et esters (essais 52 et 53). La conservation de la fonction carbonyle

normalement réduite par les NiRC (1ab) est due à la présence de la bipyridine qui abaisse le pouvoir réducteur des NiRC et permet de moduler leur activité.

II. 4. Conclusion.

L'étude exploratoire de la désulfuration de la phénoxathiine et du dibenzothiophène par les NiRCL nous a permis de définir les conditions optimales pour cette réaction. Par ailleurs, pour la phénoxathiine, nous avons pu déterminer les paramètres qui pouvaient influer sur l'orientation de la réaction (rapport Ni/S, ligand, quantité de NaH).

Les résultats obtenus lors de la désulfuration des composés dibenzothiophéniques apportent des éléments qui nous permettent de proposer un mécanisme.

L'extension à la désulfuration d'autres composés hétérocycliques sulfurés a confirmé que les NiRC sont de bons agents de désulfuration comparables à ceux de la littérature. D'autre part, nous avons remarqué une chimiosélectivité certaine des NiRC et des NiRCL, point qui sera développé plus tard.

Tous ces résultats sont encourageants pour envisager leur application à d'autres composés sulfurés.

DEUXIEME PARTIE

III. EXTENSION DES RESULTATS OBTENUS A LA DESULFURATION DE SUBSTRATS ORGANIQUES.

III.1. Introduction.

Les résultats exposés dans la première partie nous ont parus suffisamment encourageants pour que l'étude commencée soit poursuivie. En effet les NiRC, compte tenu des réactions observées, se comportent, ainsi que nous l'avions espéré, à la fois comme les nickel de Raney ou de Brown et comme les complexes solubles de Eisch.

Nous allons donc vérifier si les propriétés des NiRC sont généralisables à d'autres composés sulfurés.

III.2. Désulfuration de thiols, thioéthers, disulfures aliphatiques et aromatiques.

En ce qui concerne la désulfuration de ces composés, nous rappelons brièvement les systèmes décrits comme efficaces dans la littérature.

Le nickel de Raney et le nickel de Brown désulfurent de façon satisfaisante les thiols et les thioéthers avec des rapports Ni/S variant de 10 à 25 (6, 8a, 22). L'hydrure de tributylétain réduit les thioéthers et les disulfures mais on obtient un mélange de thiol et de produit saturé (62). Le problème est identique avec le potassium dans le naphtalène, le lithium dans la méthylamine (4). $NaEt_3BH$ associé à $FeCl_2$ ($CoCl_2$ ou VCl_3) désulfure des thiols alkylés et aromatiques avec de bons rendements (63). $LiAlH_4$-$NiCp_2Cl_2$ est un système ne nécessitant qu'un à deux équivalents de réactif par rapport au substrat mais les rendements restent moyens (54b).

III.2.1. Etude exploratoire.

Nous avons tout d'abord effectué une courte étude exploratoire afin de déterminer les NiRC les mieux adaptés au problème que nous voulions résoudre.

TABLEAU VI: DESULFURATION DU 2-THIOETHYLOCTANE. ETUDE EXPLORATOIRE.

A

essai	Réactif [a]	Ni/S	solvant	Temps (h)	avancement (%)[b]	A (%) [b]
54	NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	42	0	0
55	NiRC (4/2/1)	10	DME	21	22	22
56	NiRC (4/2/1)	10	THF	66	40	40
57	NiRC (5/2/1)	10	THF	66	85	85
58	NiRC (5/2/1)	10	DME	42	35	35
59	NiRC (5/2/1)	20	THF	66	88	88
60	NiRC (5/2/1)	30	THF	66	88	88
61	NiRC (7/2/1)	10	THF	66	87	87

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de Ni(OAc)2 dans 50 ml de solvant à 65°C.

b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.

Parmi la multitude de substrats possibles pour réaliser cette étude, nous avons choisi le 2-thioéthyloctane dont la structure est représentative et pour lequel il est possible d'analyser facilement l'un des fragments formés au cours des désulfurations. De plus, la littérature montre que les conditions expérimentales de désulfuration des thioéthers sont souvent applicables à celles des thiols et des disulfures (24a). Nous pouvions penser qu'il en serait de même avec les NiRC.

Nous avons résumé dans le tableau VI les résultats les plus significatifs obtenus. Les temps rapportés dans ce tableau sont ceux correspondant à un arrêt de l'évolution du milieu réactionnel.

Il apparaît immédiatement que le NiRC-bpy, moins réducteur que le NiRC (1x,1y), n'est pas efficace (essai 54) et n'a donc pas été retenu par la suite pour ce type de désulfuration.

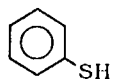
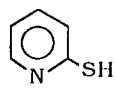
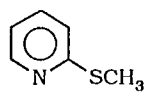
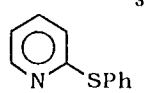
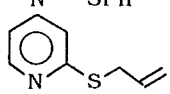
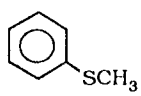
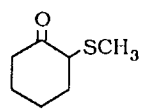
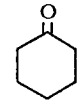
Il est important de noter qu'en augmentant légèrement la quantité de NaH entrant dans la composition du NiRC (comparer les essais 56 et 57), nous obtenons un agent de désulfuration très efficace capable de travailler avec un rapport Ni/S seulement égal à 10, ce qui situe les RC parmi les plus efficaces si on les compare au nickel de Raney (cf. introduction). Curieusement une augmentation supplémentaire de la quantité d'hydrure (comparer les essais 57 et 61) n'améliore pas l'efficacité du NiRC. Encore plus curieux est le manque d'influence du rapport Ni/S lorsque ce dernier dépasse 10. Nous nous attendions à une accélération de la réaction, mais il n'en a rien été et pour l'instant, nous n'avons pas d'explication valable à fournir concernant cette observation.

Enfin nous noterons que la nature du solvant utilisé n'est pas indifférente, puisque le THF se révèle, une fois de plus, supérieur au DME.

En résumé, le système que nous pouvons retenir est le suivant:

t-AmONa NiRC (5/2/1) dans le THF à 65°C.

TABLEAU VII: DESULFURATION DE THIOLS, THIOETHERS ET DISULFURES ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES PAR t-AmONa- NiRC (5/2/1) DANS LE THF à 65°C.

essai	Substrat	Ni/S [a]	Temps (h)	avancement (%) [b]	Produits (%) [b]
62		10	2	99	PhH (99)
63		10	17,5	99	(97)
64	$C_{12}H_{25}SH$	10	1	99	$C_{12}H_{26}$ (94)
65		10	1	99	(98)
66		10	15,5	99	(95)
67		10	1	99	(95)
68		10	18	98	PhH (98)
69	$(C_{12}H_{25})_2S$	20	18	72	$C_{12}H_{26}$ (72)
70	$C_{12}H_{25}SPh$	10	2,5	67	$C_{12}H_{26}$ (67)
71	$C_6H_{13}CH(CH_3)SC_2H_5$	10	66	85	C_8H_{18} (85)
72	$C_6H_{13}CH(CH_3)SC_3H_7$	10	66	80	C_8H_{18} (80)
73	$C_6H_{13}CH(CH_3)SPh$	20	17	65	C_8H_{18} (65)
74	$(Ph_2CH)_2S$	10	19	98	Ph_2CH_2 (98)
75	Ph_2CHSPh	10	4	81	Ph_2CH_2 (81)
76	$(C_{12}H_{25}S)_2$	5	2	96	$C_{12}H_{26}$ (96)
77	$(Ph_2CHS)_2$	10	0,5	83	Ph_2CH_2 (83)
78		20	2	90	 (90)
79	$H_3C\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH2)_3\text{-}SC_2H_5$	20	2	82	$H_3C\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH2)_3\text{-}CH_3$ (82)

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de $Ni(OAc)_2$ dans 50 ml de solvant.
b)Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.

III.2.2. Extension à divers thiols, thioéthers, disulfures aliphatiques et aromatiques.

Compte tenu de ces résultats, nous avons réalisé la désulfuration d'un certain nombre de thiols, thioéthers et disulfures dont les structures sont données dans le tableau VII.

Ces données méritent quelques commentaires.

Manifestement thiols, thioéthers et disulfures réagissent de façon semblable et sont aisément désulfurés. Avec les thioéthers, les deux liaisons carbone-soufre sont coupées, les groupements légers étant vraisemblablement éliminés sous forme d'hydrocarbures que nous n'avons pas cherchés à piéger. Cela est confirmé par le didodécylsulfure (essai 69) avec lequel nous obtenons 72% de dodécane (soit 1,44 mmoles formées à partir de 2 mmoles de substrat). Notons par ailleurs que pour les substrats possédant un groupement thiophényle, nous avons mis en évidence en CPG le benzène attendu .

Le rapport Ni/S égal à 10 a été le plus souvent utilisé. Cependant avec le didodécylsulfure, nous avons pu ramener ce rapport à 5 (essai 76). Par contre un rapport égal à 20 a été nécessaire pour l'obtention de résultats convenables, en temps et en rendement, dans quatre cas (essais 69, 73, 78, 79). Nous n'avons trouvé aucune explication à ces variations de réactivité.

Par ailleurs, deux remarques peuvent être faites. La première est que nous ne notons aucune diminution d'efficacité du NiRC lors de la désulfuration de pyridines sulfurées (essais 63, 65, 66, 67), ce qui confirme, une fois encore, la résistance des NiRC aux poisons usuels (1ab,1ag,1ah).

La seconde remarque que nous pouvons faire, est que les fonctions carbonyles ne sont pas réduites par les NiRC, et ce malgré un rapport Ni/S=20 (essais 78 et79).

Manifestement l'affinité du NiRC pour le soufre est bien

supérieure à celle qu'il doit avoir pour les groupements carbonyles. Notons qu'il a souvent été observé au laboratoire qu'en présence de deux groupements fonctionnels avec lesquels un RC est séparément réactif, le réducteur attaque très sélectivement le groupement avec lequel il a le plus d'affinité, laissant l'autre pratiquement inchangé (1aa, 1ax, 1az). De plus, dans le cas présent, il n'est pas exclu que le soufre, en s'attachant au réducteur, en diminue la "virulence" ce qui augmenterait d'autant la sélectivité.

Remarquons que cette chimiosélectivité va dans le même sens que celle que nous avions trouvée avec les cétones thiophéniques (cf. § II.3.).

III.3. Désulfuration de sulfoxydes ou sulfones saturés ou aromatiques.

La désulfuration des thiols et surtout des thioéthers peut constituer une étape intéressante lors d'une synthèse utilisant le soufre comme auxiliaire. Cependant, on se doit de reconnaître que bien souvent le soufre est utilisé sous une forme plus oxydée, et que sulfoxydes et sulfones font souvent partie de l'arsenal des chimistes de synthèse (voir schéma 10) (64). En effet les liaisons S-O des sulfoxydes et des sulfones sont polarisées et vont donc influer sur leur voisinage (64). L'introduction de tels groupements sur un substrat facilite la fonctionnalisation. Il suffira ensuite de les éliminer pour obtenir la molécule cible.

Schéma 10.

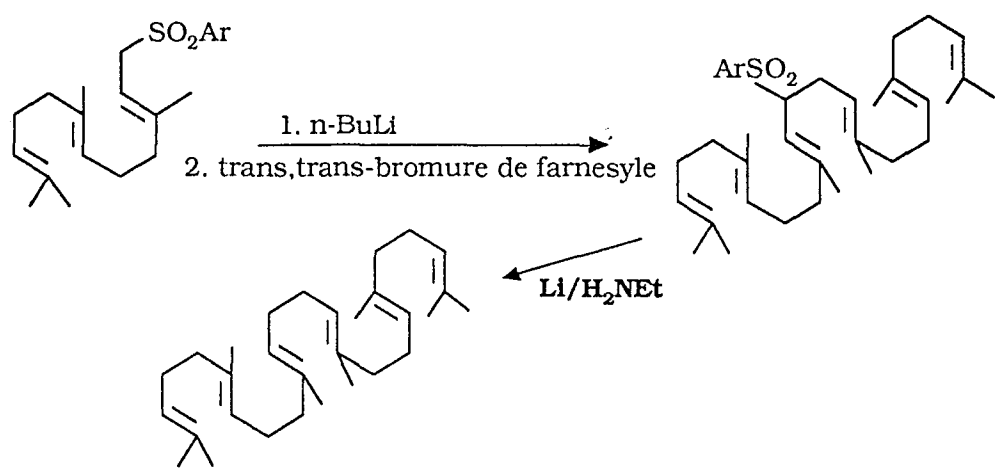
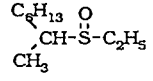
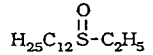
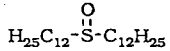
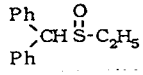
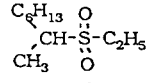
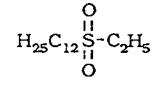
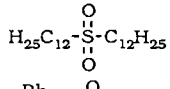
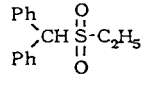
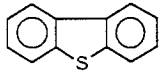
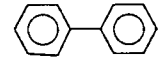
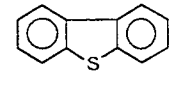
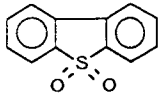
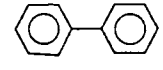


TABLEAU VIII: DESULFURATION DE SULFOXYDES ET DE SULFONES.

essai	Substrat	Réactif [a]	Ni/S	solvant	temps (h.)	avancement (%) [b]	Produits (%) [b]
80		NiRC (7/2/1)	30	THF	16,5	99	C_8H_{18} (99)
81		NiRC (5/2/1)	25	THF	19	99	$C_{12}H_{26}$ (99)
82		NiRC (7/2/1)	30	THF	16,5	90	$C_{12}H_{26}$ (70)
83		NiRC (7/2/1)	20	THF	4	90	Ph_2CH_2 (90)
84		NiRC (7/2/1)	20	THF	21	80	C^8H_{18} (80)
85		NiRC (5/2/1)	25	THF	19	60	$C_{12}H_{26}$ (60)
86		NiRC (7/2/1)	30	THF	16,5	80	$C_{12}H_{26}$ (75)
87		NiRC (7/2/1)	20	THF	21	80	Ph_2CH_2 (80)
88		NiRC (4/2/1)	10	THF	18	83	 (48)  (35)
89		NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	18	80	(80) -
90		NiRC (4/2/1)	10	THF	19	81	 (81)
91		NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	18	77	(77)

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de Ni(OAc)2 dans 50 ml de solvant à 65°C.
b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.

Il n'est donc pas étonnant que la désulfuration des sulfoxydes et des sulfones ait fait l'objet de nombreuses recherches, qui sont d'ailleurs toujours d'actualité (65). Par exemple, l'iodure de samarium en présence de HMPT, désulfonyle les phénylsulfones avec de bons rendements (2b-c).

Le problème de la désulfuration des sulfoxydes et des sulfones est, d'un point de vue global, tout à fait semblable à celui de la désulfuration des thiols et des thioéthers. Dans le détail, il est cependant fort différent. En effet, le mécanisme de désulfuration de ces composés n'est que très discrètement abordé dans la littérature (66).

Cependant les agents de désulfuration étant des réactifs réducteurs, nous pouvions nous attendre à ce que sulfoxydes et sulfones soient réduits intermédiairement en thioéthers au cours de ces réactions. Il serait donc surprenant que les conditions que nous avons mises au point s'appliquent ici sans autres modifications. De fait, quelques essais exploratoires nous ont rapidement montré que la quantité d'hydrure habituellement utilisée dans les NiRC (5/2/1) risquait d'être insuffisante, ce qui dans nombre de cas nous a conduits à travailler avec des NiRC (7/2/1).

Par ailleurs, il est aussi apparu que le rapport Ni/S qui donnait de bons résultats avec les thiols ou les thioéthers, devenait insuffisant et qu'il fallait l'adapter pour les sulfoxydes et les sulfones. Un petit nombre d'essais que nous ne rapporterons pas afin d'éviter d'alourdir notre exposé, nous a conduits à définir les conditions utilisées dans le tableau VIII.

Nous avons trouvé une différence de réactivité très marquée entre sulfoxydes et sulfones aliphatiques et les sulfoxydes et sulfones du dibenzothiophène. Nous voyons que les NiRC sont capables de désulfurer les sulfoxydes ou sulfones aliphatiques de façon très satisfaisante, mais les conditions utilisées doivent être relativement plus dures (notamment un rapport Ni/S plus élevé). Les NiRC-bpy, moins bons réducteurs, ne conviennent pas à ces substrats.

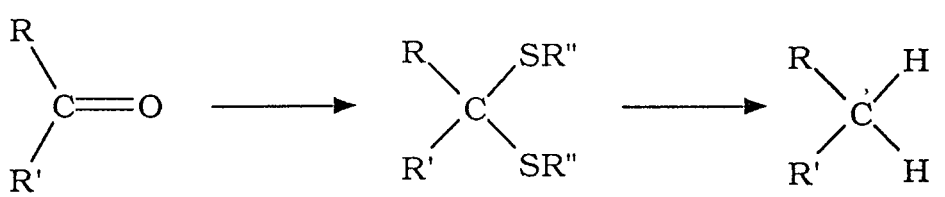
Les sulfoxyde et sulfone du dibenzothiophène sont réduits plus facilement; cela peut s'expliquer par la présence des noyaux aromatiques, qui font de ces substrats d'excellents accepteurs d'électrons. La formation initiale d'un radical anion doit être fortement facilitée, ce qui favorise la désulfuration. Cette plus grande réactivité se traduit par l'utilisation de NiRC plus pauvres en hydrure et par des rapports Ni/S plus faibles; enfin, le NiRC-bpy est dans ce cas aussi efficace que le NiRC correspondant (comparer les essais 90 et 91). Ces résultats peuvent être comparés aux résultats obtenus avec les composés dibenzothiophéniques (le mécanisme de désulfuration devant être similaire).

Enfin la mise en évidence du dibenzothiophène (essai 88) confirme le fait que nous avons d'abord la désoxygénation des sulfoxydes et certainement des sulfones en thioéthers correspondants au cours de ces désulfurations.

III.4. Désulfuration de dithiocétals.

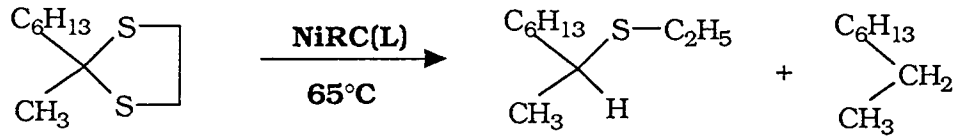
La désulfuration des dithiocétals présente un intérêt particulier. En effet, leur désulfuration totale est une très ancienne méthode de réduction indirecte des dérivés carbonylés (67).

Schéma 11.



L'hydrogénolyse de dithiocétals est souvent utilisée comme une alternative à une réduction de Clemmensen ou Wolff-Kishner de cétone ou d'aldéhyde, et ceci d'autant plus que ces derniers sont facilement préparés. Ces composés peuvent être désulfurés par le Nickel de Raney (10), des métaux alcalins dans l'ammoniac (33), $CuCl_2$-$ZnCl_2$-$LiAlH_4$ (30) et le borure de nickel (20). Cependant, les réductions ne sont pas toujours sélectives.

TABLEAU IX: DESULFURATION DU 2- OCTYL 1,3- DITHIOLANE. ETUDE EXPLORATOIRE.



A **B**

essai	Réactif [a]	Ni/S	Solvant	temps (h.)	avancement (%) [b]	A (%) [b]	B (%) [b]
92	NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	DME	26	50	50	-
93	NiRC- bpy (4/2/1/2)	20	DME	18	100	90	10
94	NiRC- bpy (7/2/1/2)	20	DME	18	100	82	18
95	NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	THF	18,5	82	-	82
96	NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	hexane	18,5	40	-	40
97	NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	benzène	18,5	2	-	1
98	NiRC (4/2/1)	10	DME	18-	80	-	80
99	NiRC (4/2/1)	10	THF	18,5	75	-	75
100	NiRC (5/2/1)	10	THF	18,5	92	-	92
101	NiRC (7/2/1)	10	THF	24	87	-	87
102	NiRC (5/2/1)	20	THF	1	100	-	100

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de $Ni(OAc)_2$ dans 50 ml de solvant à 65°C.
b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.

Par ailleurs, le problème de la monodésulfuration en thioéther constitue un défi attractif et peut représenter une voie d'accès non négligeable à nombre de thioéthers. A ce sujet, la littérature rapporte que la désulfuration partielle de diaryldithiocétals en arylthioéthers se fait avec du tellure de sodium dans des conditions aprotiques, mais les rendements sont moyens (68). Les 1,3-dithianes sont réduits par le calcium dans l'ammoniac liquide pour donner les β- et γ-alkylthiomercaptans (36).

L'hydrure de tributylétain est un agent de monodésulfuration en présence d'AIBN. Avec deux équivalents d'hydrure, on obtient les alkyl (ou aryl)thiomercaptans (29).

III.4.1. Etude exploratoire.

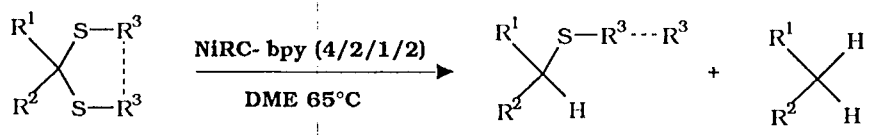
Lorsque nous avons entrepris l'étude de la désulfuration de ces substrats par les NiRC, nous avions déjà acquis l'expérience de la désulfuration des thioéthers. Nous savions aussi qu'il nous faudrait reprendre une étude exploratoire pour déterminer les conditions optimales, surtout pour réaliser les monodésulfurations. Nous pensions également que le pouvoir plus faiblement réducteur des NiRCL pouvait, peut-être, être mis à profit pour réaliser ces dernières.

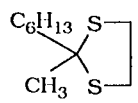
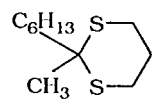
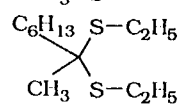
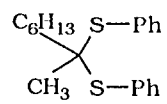
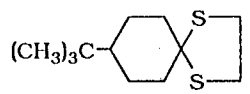
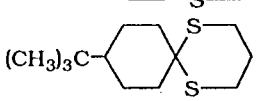
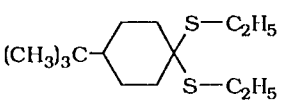
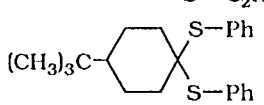
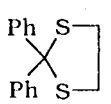
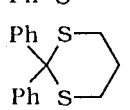
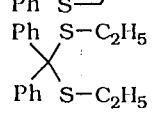
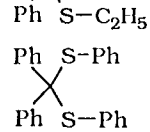
Nous avons donc commencé par réaliser une courte étude exploratoire sur le 2-octyl 1,3-dithiolane dont les résultats sont rapportés dans le tableau IX.

Ainsi qu'il était attendu, ce sont les NiRC-bpy (4/2/1/2) qui se sont révélés, et de loin, les plus efficaces pour obtenir la monodésulfuration. L'augmentation de la quantité d'hydrure a, bien sûr, pour effet d'augmenter la proportion du produit totalement désulfuré (essai 94).

Les essais de solvants sont particulièrement curieux et montrent combien la réactivité des RC est dépendante du solvant dans lequel ils sont préparés et utilisés. En effet, il est remarquable que dans le THF ce

TABLEAU X: SEMI-DESULFURATION.



essai	Substrat	Ni/S[a]	temps (h.)	avancement (%) [b]	A (%) [b]	B (%) [b]
103		20	18	100	90	10
104		20	3	100	99	-
105		20	18	100	80	20
106		20	18	88	80	8
107		20	1	92	92	-
108		20	2	92	92	-
109		20	17	90	70	20
110		20	26	100	50	50
111		20	18	100	85	13
112		20	3,5	100	45	55
113		15	2	100	80	20
114		15	3,5	100	54	46

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de $Ni(OAc)_2$ dans 50 ml de solvant.
b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.

soit uniquement le produit de désulfuration totale qui soit obtenu (essai 95) alors que le DME ne conduit qu'à la formation du thioéther (essai 92).

Nous verrons plus loin des effets de solvant tout aussi étonnants.

Les NiRC (5/2/1) se sont révélés les plus efficaces pour l'obtention du produit totalement désulfuré, et c'est encore le THF qui apparaît comme étant le meilleur solvant (essai 100). Il est remarquable que des désulfurations totales soient possibles avec un rapport Ni/S égal à 10. Cependant, l'augmentation à 20 de ce rapport (essai 102), nous a permis de diminuer considérablement le temps de réaction et nous avons décidé de garder ce rapport pour réaliser la généralisation de ces premiers résultats.

Les systèmes retenus sont donc le NiRC-bpy (4/2/1/2) dans le DME pour la monodésulfuration et le NiRC (5/2/1) dans le THF pour la désulfuration totale.

III.4.2. Semi-désulfuration.

Dans un premier temps, nous avons donc essayé de réaliser grâce au NiRC-bpy des monodésulfurations sur un certain nombre de dithiocétals dont les structures ont été choisies de telle sorte que l'on puisse, le mieux possible, situer le comportement des Réducteurs Complexes par rapport aux autres réactifs de la littérature. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau X.

Globalement, il apparaît que les conditions mises au point dans l'étude exploratoire conviennent bien pour les monodésulfurations sélectives, et donnent des rendements variant de bons à excellents.

Ceci étant, l'interprétation des résultats obtenus est extrêmement difficile dans l'état actuel de nos connaissances et nous donne peu de renseignements sur le mécanisme de ces monodésulfurations. En effet, si nous examinons les quatre premiers résultats (essais 103 à 106), nous

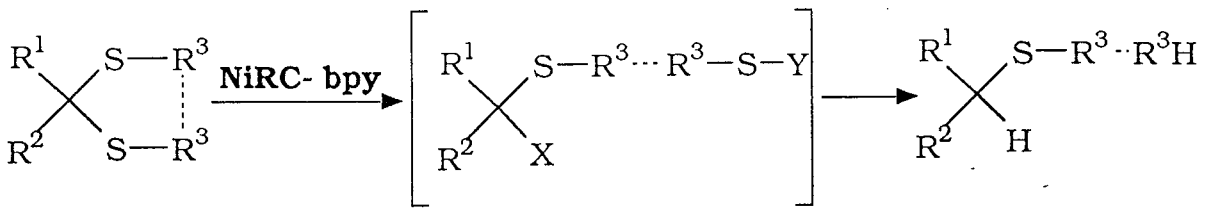
serions tentés de conclure que les substituants portés par les atomes de soufre n'influent pas sur le cours de la réaction. Tout au plus, pourrions-nous dire que les dithiocétals cycliques du type 1,3-dithianes ou dithiolanes favorisent légèrement la monodésulfuration au détriment de la réduction totale. Cette conclusion est immédiatement démentie par les résultats obtenus avec les dithiocétals de la benzophénone (essais 111 à 114). Avec ces derniers, nous verrons d'ailleurs plus loin qu'une surprise de taille nous attendait (vide infra III.4.4.).

Les temps de réaction nécessaires à la disparition du substrat de départ sont, quant à eux, très variables, nous ne pouvons pas déterminer une relation entre les substituants du soufre, la structure du substrat et la vitesse de réaction. Ceci montre que nous n'avons pas à faire à une réaction radicalaire, du moins au sens habituel. En effet, il a été montré qu'avec l'hydrure de tributylétain les réactions sont purement radicalaires et se font d'autant mieux que le radical formé est plus stable (26). Manifestement, ici ce facteur n'est pas prépondérant.

Si nous revenons aux dithiocétals de la 4-*tertio*-butylcyclohexanone, nous remarquons que nous n'obtenons qu'un seul épimère, le trans-1-thioalkyl-4-*tertio* -butylcyclohexane. Cela semble, *a priori*, curieux, mais il faut préciser que des travaux antérieures (1ac) ont montré que le NiRC était un réactif épimérisant, conduisant au produit le plus stable. Il semble que le NiRC-bpy a le même comportement à la vue des quatre essais effectués (107 à 110).

En fait, peut-être y verrions-nous plus clair si nous connaissions parfaitement le mécanisme de ces réactions qui, *a priori*, sont tout de même étranges. En effet, de façon symbolique, ces désulfurations s'écrivent ainsi qu'il est représenté dans le schéma 12.

Schéma 12.



L'intermédiaire réactionnel est tel que le groupement que nous avons écrit (R_3-S-Y) est transformé sélectivement en R_3-H sans que la liaison C-SR_3 soit coupée. Dès lors nous pouvons nous poser la question suivante: pourquoi le NiRC-bpy coupe-t-il une liaison C-S-R_3 sans couper l'autre par la suite?

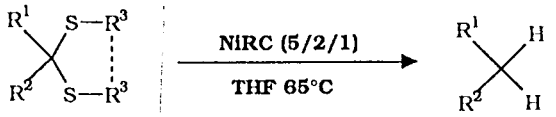
A cette question nous pouvons amener des éléments de réponse. Si, comme nous l'avons montré précédemment, la première étape est un transfert monoélectronique (TME), nous pouvons penser que l'espèce radicalaire formée au niveau du carbone dithiocétalique A est plus stable que celle obtenue lors du TME sur un thioéther B (Schéma 13), en admettant, bien sûr, que l'attaque se passe dans le sens indiqué.

Schéma 13.

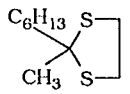
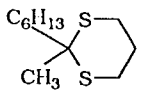
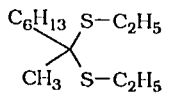
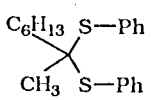
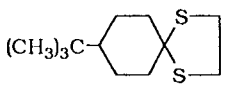
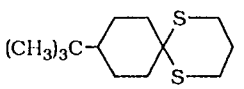
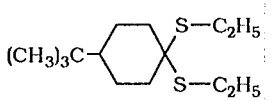
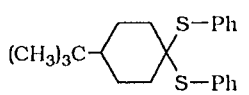
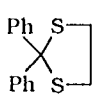
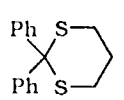
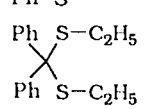
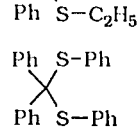
A **B**

De plus, la monodésulfuration a pour conséquence un empoisonnement progressif du réactif, le rendant ainsi moins "agressif" vis-à-vis des liaisons thioéthers restantes. Nous pouvons donc avancer des arguments raisonnables concernant l'attaque sélective de l'une des liaisons C-S des dithioacétals, mais il reste une autre question épineuse:

TABLEAU XI: DESULFURATION TOTALE.



A

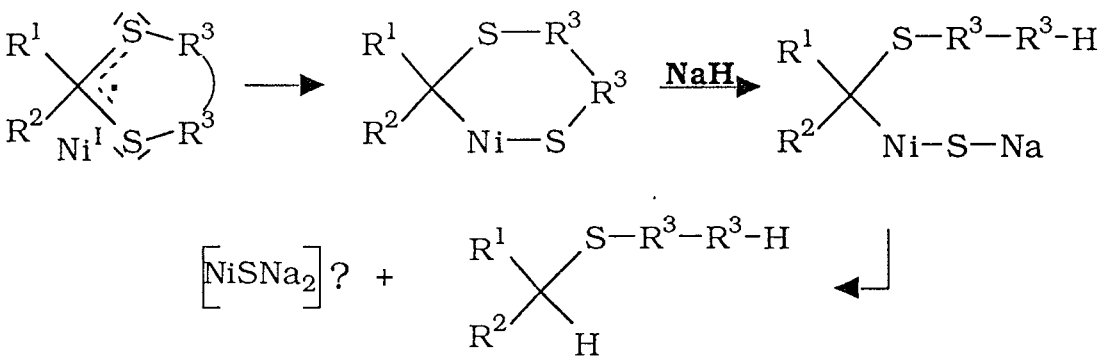
essai	Substrat	Ni/S[a]	temps (h.)	avancement (%)[b]	A (%)[b]
115		20	1	100	100
116		10	18,5	92	92
117		30	17,5	65	65
118		20	18	80	80
119		30	1,25	100	99
120		20	17	65	65
121		30	1,5	100	90
122		20	24	70	70
123		30	17,5	100	99
124		20	17,5	65	65
125		30	17,5	96	96
126		20	18,5	65	65
127		30	10	96	96
128		20	17	65	65
129		30	17	80	80
130		10	18	90	90
131		30	2	100	95
132		30	1	88	87
133		30	6	100	99
134		10	4,25	81	81

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de Ni(OAc)2 dans 50 ml de solvant.
b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.

Pourquoi la liaison (R_3-SY) (schéma 12) est-elle coupée sélectivement, autrement dit, pourquoi n'observons-nous pas la formation de composés du type R_1R_2CH-S-R_3...R_3SH ainsi qu'il est observé avec l'hydrure de tributylétain (29)?

La réponse à cette dernière question n'est pas aisée. Nous pouvons cependant essayer de formuler une hypothèse et écrire un mécanisme tel que celui donné dans le schéma 14.

Schéma 14.



Il a été montré que les liaisons CH_2-S-$SnBu_3$ étaient beaucoup plus sensibles aux attaques radicalaires que les liaisons CH_2-S-C. Il se pourrait que, de la même façon C-S-Ni soit plus sensible aux TME que les liaisons C-S-C, ce qui expliquerait l'évolution de la réaction. Nous sommes évidemment conscients du caractère très hypothétique de nos propositions et de l'aspect plus symbolique que mécanistique de nos schémas réactionnels.

III.4.3. Désulfuration totale.

Nous avons ensuite essayé de réaliser des désulfurations totales. Nous avons alors remarqué que le substrat utilisé pour réaliser l'étude exploratoire était pratiquement le seul à être désulfuré correctement avec un rapport Ni/S égal à 20, ainsi qu'il est rapporté dans le tableau XI.

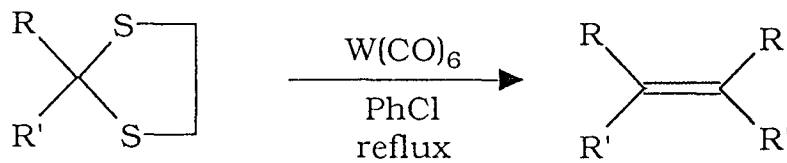
En effet, exception faite du très réactif bis-(thiophénylcétal) de la benzophénone (essai 134), les autres substrats exigent un rapport Ni/S égal à 30. Dans ces conditions, les rendements sont élevés et les temps de réaction raisonnables.

Comme pour les monodésulfurations, il serait assez illusoire d'essayer d'établir des corrélations entre structures et réactivités. Nous pouvons cependant remarquer, une fois de plus, que les résultats obtenus ne sont certainement pas dus à des mécanismes aussi purement radicalaires que ceux rencontrés avec Bu_3SnH par exemple. Les mécanismes de ces réactions sont, et cela est normal, compte tenu de la complexité des réactifs utilisés, beaucoup plus compliqués bien que faisant certainement intervenir des transferts monoélectroniques.

III.4.4. Remarque sur un couplage inattendu.

Nous l'avons vu, la désulfuration (totale ou non) est une réaction très utile en synthèse. Mais des études plus récentes s'orientent à présent vers la transformation de liaisons C-S en liaison C-C (49c, 50d). Ainsi, Luh et ses collaborateurs ont développé des réactions de désulfuration-dimérisation de dithiocétals à l'aide de métaux carbonyles tels que $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$ (49c). Dans certaines conditions (solvant et température), ils obtiennent majoritairement les produits de couplage avec des rendements variant de bons à excellents.

Schéma 15.

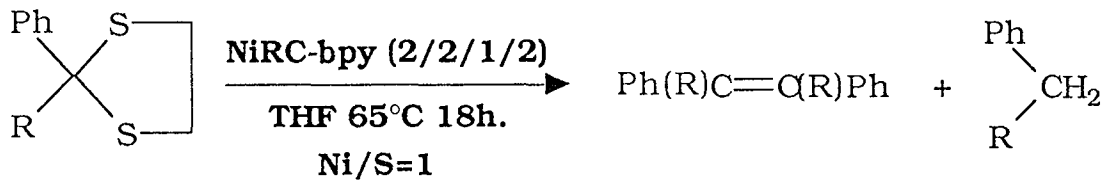


Si l'on se souvient que les NiRCL sont des réactifs de couplages efficaces (la quantité de nickel pouvant même être catalytique), que les désulfurations partielles ou totales se font avec des rapports Ni/S important (10 à 30) et en tenant compte des hypothèses mécanistiques, on pouvait supposer que des réactions de dimérisation pouvaient avoir

lieu avec les NiRCL. Il paraissait intéressant de voir si la création de liaison carbone-carbone n'était pas réalisable dans nos réactions.

Partant de cette hypothèse, nous avons effectué quelques essais en utilisant comme substrat le dithiocétal de la benzophénone qui donne un excellent résultat chez Luh. Les essais exploratoires réalisés nous ont montré que le meilleur système permettant l'obtention de tetraphényléthylène est un NiRC-bpy (2/2/1/2) utilisé avec un rapport Ni/S égal à 1 (essai 135, schéma 16). Il est à remarquer, par ailleurs, que cette réaction n'a été observée que dans le THF.

Schéma 16.



Essai 135, R= Ph	72%	28%
Essai 136, R= CH_3	58% (E/Z=50/50)	40%
Essai 137, R= H	50% (E/Z=50/50)	50%

Nous avons appliqué ces conditions à d'autres substrats (essais 136 et 137, schéma 16). Les résultats obtenus sont, là encore, encourageants, puisqu'ils nous confirment la possibilité de créer des liaisons C-C à l'aide de RC lors de réactions de désulfurations.

Bien sûr, les rendements de ces réactions mériteront d'être améliorés et le nombre d'exemples augmenté. Ce travail nécessitera une exploration plus approfondie des divers paramètres pour la mise au point de conditions optimales.

III.5. Désulfuration de substrats insaturés.

III.5.1 Introduction.

La compatibilité entre certaines fonctions autres que soufrées et les conditions de désulfuration reste un aspect important de ces réactions. Dans ce cadre, la conservation des doubles liaisons est un problème souvent abordé et très difficile à résoudre surtout avec les réactifs du type nickel de Raney ou nickel de Brown (14, 17).

Il existe quelques systèmes permettant la désulfuration ou la désulfonylation de composés vinyliques ou allyliques sans réduction de la double liaison.

Ni_2B tolère certaines doubles liaisons encombrées mais bien souvent, la désulfuration s'accompagne de la réduction (14, 17), il en est de même pour le nickel de Raney dont le pouvoir réducteur est encore plus important.

Les amalgames Na(Hg) ou Al(Hg) (31) ainsi que les boranes (69) permettent la désulfonylation de certaines sulfones vinyliques. $LiAlH_4$ ou $NaBH_4$ désulfurent des cétones α,β-insaturées thioalkylées sans toucher au motif énone (18a). Les hydrures d'étain désulfurent sélectivement des composés vinyliques soufrés, mais la réaction étant radicalaire, il y a isomérisation (70).

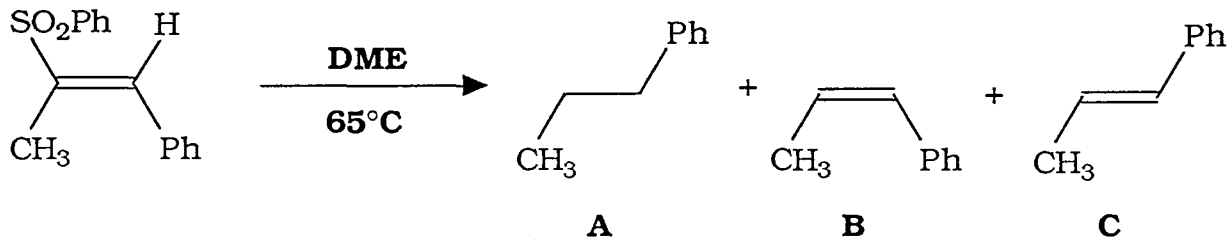
Le dithionite de sodium est le seul système permettant de désulfonyler sélectivement les sulfones vinyliques dans des conditions douces tout en gardant la stéréochimie (52).

Nous avons voulu examiner ce que les NiRC pourraient éventuellement apporter comme solution à ce problème.

III.5.2. Etude exploratoire.

Comme à l'accoutumée, nous avons commencé par réaliser une

TABLEAU XII: DESULFURATION D'UNE SULFONE VINYLIQUE. ETUDE EXPLORATOIRE.



A **B** **C**

essai	Réactif[a]	Ni/S	temps (h.)	avancement (%)[b]	A (%)[b]	B (%)[b]	C (%)[b]
138	NiRC- bpy (4/2/1/2)	10	18	80	78	-	-
139	NiRC- bpy (3/2/1/2)	10	18	80	80	-	-
140	NiRC- bpy (2/2/1/2)	10	18	50	4,5	35,5	10
141	NiRC- bpy (2/2/1/2)	20	18	100	31,5	12,5	56,5
142	NiRC- bpy (2/2/1/2)	30	18	100	80	10	10
143	NiRC- bpy (2/2/1/2)	10[c]	20	27	5	12	10
144	NiRC (2/2/1)	10	2	79	2	56	21

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de Ni(OAc)2 dans 50 ml de solvant.
b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.
c) Essai effectué à 45°C.

courte étude exploratoire. Pour ces essais préliminaires, nous avons choisi d'étudier une sulfone vinylique. En effet, nous savons grâce aux études rapportées dans le paragraphe III.3. que ces composés nécessitent d'importantes quantités de réducteurs actifs, autrement dit des conditions très fortement favorables à la réduction de l'insaturation (1n,1o). Donc si nous trouvions des conditions convenables de désulfuration avec conservation de la liaison éthylénique, nous étions pratiquement assurés de résoudre tous les problèmes faisant intervenir des fonctions où le soufre serait sous un état d'oxydation moindre.

Remarquons dès maintenant que nous ne cherchions pas dans un premier temps à garder la stéréochimie mais essentiellement à conserver l'insaturation, ce qui n'est déjà pas un mince problème!

Le choix du NiRC n'était pas évident. Il fallait un réducteur fort et un rapport Ni/S élevé pour éliminer la fonction sulfone, et en même temps un réducteur doux avec un rapport Ni/C=C le plus faible possible pour éviter la réduction de l'éthylénique formé.

Nous avons testé les NiRC-bpy et les NiRC, les différents essais effectués sont rapportés dans le tableau XII.

Les NiRC-bpy riches en hydrure (essais 138 et139) désulfurent bien mais ne permettent pas de conserver la double liaison.

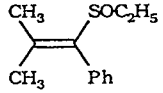
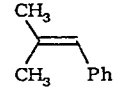
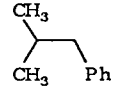
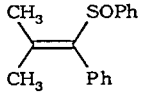
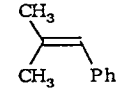
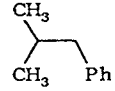
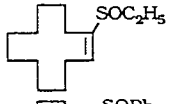
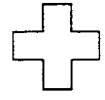
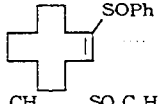
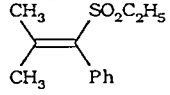
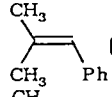
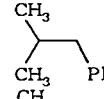
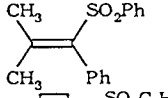
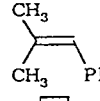
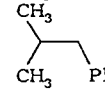
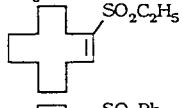
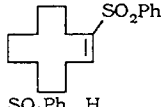
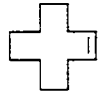
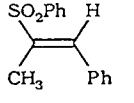
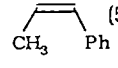
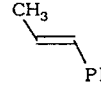
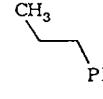
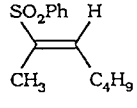
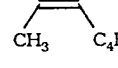
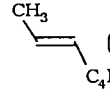
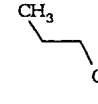
La diminution de la proportion d'hydrure améliore considérablement la chimiosélectivité mais fait chuter l'efficacité du réducteur (essai 140). Lorsque nous augmentons le rapport Ni/S, l'efficacité augmente mais nous perdons la chimiosélectivité (essai 142).

L'abaissement de la température a, quant à lui, un effet désastreux (essai 143).

Finalement c'est le NiRC (2/2/1) avec un rapport Ni/S =10, qui s'est révélé le meilleur système, et c'est généralement autour de ces conditions que nous avions décidé de graviter par la suite.

Notons que nous observons également une stéréosélectivité certaine puisque le produit majoritaire correspond à une conservation de la stéréochimie (essai 144).

TABLEAU XIII: DESULFURATION DE SULFOXYDES ET DE SULFONES VINYLIQUES PAR LES NiRC (2/2/1) DANS LE DME à 65°C.

essai	Substrat	Ni/S[a]	temps (h.)	avancement (%)[b]	Produits (%)[b]			
145		10	19	84	 (75)	 (10)		
146		20	1	82	 (75)	 (7)		
147		10	20	76	(70)	 (6)		
148		10	16,5	87	(86)	(1)		
149		10	18,5	64	 (61)	 (3)		
150		20	16	90	 (84)	 (6)		
151		10	18	48	(48)			
152		10	3,25	58	 (58)			
153		10	2	79	 (56)	 (21) (Z/E=73/27)	 (2)	
154		10	20	76	 (20)	 (41) (Z/E=33/67)	 (15)	

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de Ni(OAc)2 dans 50 ml de solvant.
b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.

III.5.3. Sulfoxydes et sulfones vinyliques.

Nous avons alors essayé de généraliser ces premiers résultats à d'autres sulfones ainsi qu'à des sulfoxydes. Les désulfurations réalisées sont rapportées dans le tableau XIII.

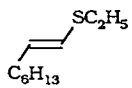
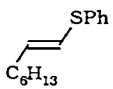
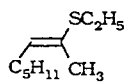
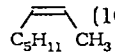
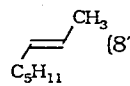
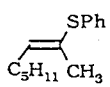
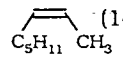
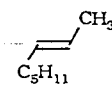
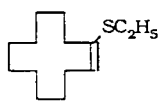
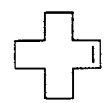
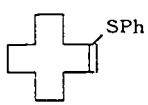
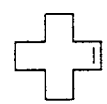
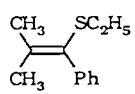
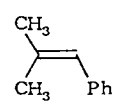
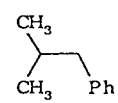
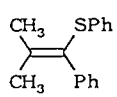
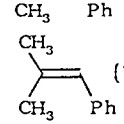
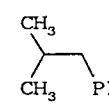
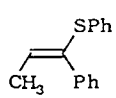
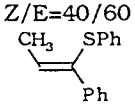
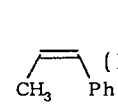
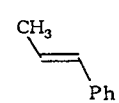
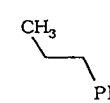
Dans l'ensemble nous pouvons considérer les résultats comme très satisfaisants. En effet, nous remarquons que lorsque les rendements en éthylénique désulfuré ne sont que moyens, le produit de départ n'ayant pas réagi est récupéré (il n'y a pas de réaction secondaire).

D'une façon générale, nous pouvons dire que le NiRC est très chimiosélectif, aussi bien vis-à-vis des sulfones que des sulfoxydes. Il est remarquable que les éthyléniques formés ne soient pas réduits même lorsqu'ils ne présentent qu'un modeste encombrement stérique.

Les NiRC constituent donc de bons agents de désulfurations sélectives des sulfones et des sulfoxydes. Par contre, il n'y a pas de conservation de la stéréochimie, le produit majoritaire obtenu étant toujours le produit thermodynamiquement le plus stable, nous pouvons présumer qu'il y a isomérisation au cours de la désulfuration. En fait, lorsque nous récupérons le produit de départ, nous le retrouvons sous sa stéréochimie initiale. L'isomérisation n'a donc pas lieu sur le produit initial. Par contre, si nous augmentons le temps de réaction au delà de celui nécessaire à la désulfuration du substrat de départ, nous observons une isomérisation de l'éthylénique formé.

Il est donc clair que la non-conservation de la stéréochimie est en partie due à une isomérisation postérieure à la désulfuration et qu'il doit être possible d'intervenir sur cette étape. Ceci étant, et compte tenu des mécanismes de désulfuration que nous avons proposés, il se peut également qu'une partie de l'isomérisation ait lieu pendant la désulfuration. Une intervention à ce niveau sera évidemment plus difficile.

TABLEAU XIV: DESULFURATION DE THIOETHERS VINYLIQUES AVEC LES NiRC- bpy DANS LE DME à 65°C.

essai	Substrat	NiRC- bpy	Ni/S[a]	temps (h.)	avancement (%)[b]	Produits (%)[b]
155		2/2/1/2	10	18	85	(80) C8H18 (5)
156		2/2/1/2	20	17	100	(90) C8H18 (8)
157		2/2/1/2	20	17	100	 (10)  (87) (Z/E=10/90) C8H18 (3)
158		2/2/1/2	20	17	100	 (14)  (84) (Z/E=14/86) C8H18 (1)
159		2/2/1/2	10	5.5	73	 (73) (E/Z=78/22)
160		2/2/1/2	10	20	82	 (82) (E/Z=78/22)
161		2/2/1/2	20	18	76	 (70)  (6)
162		4/2/1/2	10	4	100	 (78)  (22)
163	 Z/E=40/60 	2/2/1/2	10	18	90	 (16)  (74) (Z/E=18/82)  (8)

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de $Ni(OAc)_2$ dans 50 ml de solvant.
b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.

III.5.4. Thioéthers vinyliques.

Ces résultats étant acquis, nous nous sommes tournés ensuite vers la désulfuration, *a priori* plus facile, des thioéthers vinyliques.

Les premiers essais réalisés nous ont rapidement montré que les NiRC ne convenaient pas. La formation du produit saturé était beaucoup trop importante. Or le NiRC-bpy nous avait donné des résultats comparables au NiRC, en ce qui concerne la conservation de la double liaison (essais 140 et144 du tableau XII). Le pouvoir réducteur plus faible du NiRC-bpy n'était pas une gêne pour la chimiosélectivité. Par contre, l'efficacité était diminuée. Or nous savons que les thioéthers sont désulfurés plus facilement que les sulfoxydes et les sulfones. Nous nous sommes donc tournés vers les NiRC-bpy (2/2/1/2) ce qui nous a permis de réaliser les réactions rapportées dans le tableau XIV.

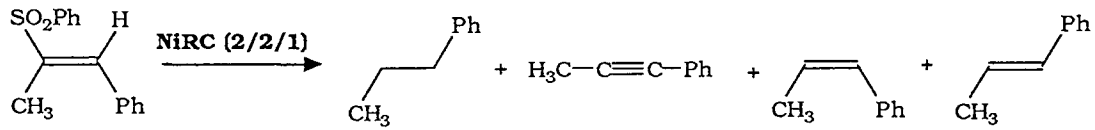
Ici encore, la chimiosélectivité est remarquable même avec les substrats très peu encombrés (essais 155 et 156) et les rendements sont en général très bons.

Cependant, le problème de la conservation de la stéréochimie n'est pas plus résolu qu'avec les sulfoxydes ou les sulfones.

III.5.5 Remarques à propos du problème de la conservation de la stéréochimie.

Nous avons vu que les NiRC étaient très chimiosélectifs mais que par contre, ils ne permettaient pas de conserver de façon satisfaisante la stéréochimie des substrats vinyliques. Par ailleurs, nous avons vu que les isomérisations avaient lieu, tout au moins en partie, sur l'éthylénique formé lui-même.
Or il est bien connu (1z) que lors de la semi-hydrogénation catalytique des acétyléniques, l'addition de poisons tels que sels de plomb ou quinoléine ont pour but d'empêcher la saturation de la double liaison

TABLEAU XV: ETUDE DE LA CONSERVATION DE LA STEREOCHIMIE.



A B C D

essai	solvant	température	Ni/S[a]	Quinoléine	Pb(OAc)4	temps (h.)	avancement (%)[b]	A (%)[b]	B (%)[b]	C (%)[b]	D (%)[b]	Z/E
144	DME	65°C	10	-	-	2	79	2	-	56	21	73/27
164	DME	65°C	10	-	1 mmole (c)	2	75	-	68	4	-	100/0
165	DME	65°C	10	-	1 mmole (d)	1	55	-	50	2,5	-	100/0
166	DME	65°C	10	1 mmole (c)	-	1	96	8	-	70	18	79,5/20,5
167	DME	65°C	10	1 mmole (e)	-	1	52	1	-	39	12	76/24
168	DME	65°C	10	1 mmole (e)	-	2,25	55	3	-	26	26	50/50
169	DME	65°C	5	1 mmole (c)	-	1	72	5	-	55	12	82/18
170	DME	45°C	10	1 mmole (c)	-	0,5	88	3	-	81	4	95/5
171	DME	25°C	10	1 mmole (c)	-	17	69	8	-	43,5	17	72/28
172	DME	65°C	10	1 mmole (d)	-	1,5	66	-	60	5,5	-	100/0
173	THF	65°C	10	1 mmole (c)	-	0,5	72	11	-	50	11	82/18
174	hexane	65°C	10	1 mmole (c)	-	1,5	54	10	-	38	6	86/14
175	benzène	65°C	10	1 mmole (c)	-	18	0	-	-	-	-	-
176	THF	45°C	10	1 mmole (c)	-	2	100	15	-	72	13	85/15

a) Essais effectués à partir de 10 mmoles de $Ni(OAc)_2$ dans 50 ml de solvant.
b) Rendements déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne.
c) Additionné au réactif 1 h. avant le substrat.
d) Additionné au moment de la préparation du réactif.
e) Additionné simultanément avec le réactif.

formée ainsi que son isomérisation. En fait, le poison est en compétition avec l'éthylénique pour les sites actifs du catalyseur mais n'empêche pas la fixation de l'acétylénique qui a plus d'affinité pour le métal.

Partant de ce principe, nous avons essayé d'empoisonner les NiRC ainsi qu'il l'est rapporté dans le tableau XV.

L'addition de tétraacétate de plomb (pendant la préparation du RC ou après celle-ci) donne majoritairement l'acétylénique, en l'occurence le 1-phénylpropyne. Une addition de quinoléine au moment de la préparation du RC conduit au même résultat (essais 164, 165 et 172).

Par ailleurs l'addition de quinoléine à un moment judicieusement choisi, c'est-à-dire une heure avant l'addition du substrat, permet d'améliorer la stéréosélectivité des désulfurations, le rapport Z/E étant de l'ordre de 80/20 (essais 166, 169 et 173).

L'abaissement de la température à 45°C favorise la formation du *cis*-méthylstyrène (rapport Z/E=95/5) avec un rendement global de désulfuration de 88%. Nous notons que les temps de réaction sont courts (0,5 h. pour l'essai 170).

Le meilleur solvant est encore une fois le DME, qui donne un rendement de désulfuration excellent (96%) et une stéréosélectivité tout à fait intéressante (comparer les essais 166, 173, 174 et 175).

Nous obtenons encore un résultat satisfaisant avec un rapport Ni/S égal à 5 (Z/E=82/18 avec un rendement égal à 72%, essai 169).

En ce qui concerne l'amélioration de la stéréosélectivité, l'addition de quinoléine et la température semblent être deux paramètres intéressants, dont l'étude mériterait d'être approfondie. Cependant le travail à réaliser ne sera pas facile. En effet, nous avons essayé d'appliquer les conditions mises au point à un ou deux autres substrats, mais le gain en stéréosélectivité observé n'a pas été aussi substantiel.

III.6. Conclusion.

Dans cette deuxième partie, nous avons eu la confirmation que les Réducteurs Complexes NiRC et NiRCL sont des agents de désulfuration tout à fait comparables d'un point de vue efficacité à ceux de la littérature. Ils présentent l'avantage d'être moins limités dans leur utilisation que d'autres réactifs (tels que $Ni(COD)_2$-$LiAlH_4$-bpy, Bu_3SnH) et de désulfurer un grand nombre de composés soufrés. Ils sont chimiosélectifs, puisqu'ils conservent des fonctions telles que les esters, les groupements carbonyles et même des doubles liaisons. En faisant varier le solvant (et le rapport Ni/S), l'action des RC sur les dithiocétals conduit soit à la monodésulfuration, soit à la désulfuration totale, ou encore à la dimérisation. Le problème de la stéréosélectivité n'est pas encore entièrement résolu, mais l'addition de quinoléine dans un NiRC, bien que la solution ne soit pas encore généralisée, est une voie à ne pas négliger.

CONCLUSION GENERALE

IV. CONCLUSION GENERALE.

Nous avons étudié les possibilités offertes par les Réducteurs Complexes au nickel dans les réactions de désulfuration.

Nous avons montré que ces réactifs étaient très efficaces pour réaliser la désulfuration des dérivés benzothiophéniques. Cette première étude nous a, en outre, permis de proposer un mécanisme relativement précis concernant le déroulement de ces réactions. L'intervention d'un transfert monoélectronique dans une première étape a été postulée.

L'extension à la désulfuration de divers substrats organiques soufrés a pu ensuite être réalisée. Ainsi thiols, thioéthers, disulfures, sulfoxydes et sulfones aliphatiques ou aromatiques ont été facilement désulfurés dans de bonnes conditions.

Notons au passage, l'intérêt particulier des Réducteurs Complexes, qui par simple variation de leur constitution, permettent de réaliser, au choix, une désulfuration partielle ou totale de dithiocétals.

Au cours de cette étude, une réaction de couplage inattendue a pu être mise en évidence. La généralisation de cette réaction pourrait être particulièrement intéressante.

Enfin, nous avons montré, qu'il était possible de réaliser la désulfuration de thioéthers, sulfoxydes et sulfones vinyliques en conservant l'insaturation.

Un premier résultat encourageant concernant la conservation de la stéréochimie de cette insaturation a pu être obtenu par addition d'un composé azoté aromatique. Là encore, l'étude est loin d'être terminée et mériterait d'être approfondie.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. INDICATIONS GENERALES.

I. 1. Produits chimiques.

Nous avons utilisé l'hydrure de sodium Fluka (50-60 % ou 75-80 % dans l'huile) lavé plusieurs fois par le solvant envisagé pour la réaction. Son titre exact est déterminé par la mesure du dégagement d'hydrogène lors d'une hydrolyse à l'eau.

Les solvants utilisés ont été fraîchement distillés et conservés sur fil de sodium. Dans chaque cas l'absence de peroxyde a été vérifiée juste avant l'emploi.

$Ni(OAc)_2$ (Aldrich) a été préalablement séché sous vide pendant 16 heures à 110 °C. Il n'est utilisé que lorsque l'eau résiduelle, dosée par un appareil Karl Fisher, n'excède pas 2 % en poids.

L'alcool *tert*-amylique a été distillé sur sodium et conservé sur fil de sodium.

I. 2. Matériel.

Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote R ou d'argon U dans un tétracol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de Mariotte et d'un thermomètre. L'agitation des milieux réactionnels est assurée par un barreau aimanté associé à une plaque d'agitation magnétique. Le chauffage est assuré par un bain d'huile dont la température est régulée à l'aide d'un thermomètre à contact.

Lors des mesures de dégagements gazeux, le réfrigérant est connecté à un réservoir classique d'hydrogénation à pression atmosphérique (1ax).

I. 3. Analyses chromatographiques.

Les analyses par chromatographie en phase vapeur ont été effectuées sur des appareils GIRDEL 330 et SPECTRA-PHYSICS 7100, munis de détecteurs à ionisation de flamme. Les colonnes les plus couramment utilisées sont des OV 101 10 % (1,80 m) et SE 30 capillaire (30 m). Les chromatogrammes sont enregistrés sur un intégrateur SPECTRA PHYSICS 4100 ou MERCK D 2500.

I.4. Hydrolyse et traitement des milieux réactionnels.

I. 4. 1. Désulfuration par les NiRC et les NiRCL.

Après refroidissement préalable du milieu réactionnel à 15-20°C; l'hydrolyse est réalisée par addition goutte à goutte de 20 ml d'eau.

Pour les NiRC-bpy, le milieu réactionnel est acidifié par une solution d'HCl 10% jusqu'à l'obtention d'un pH acide nécessaire à l'élimination de la 2,2'-bipyridine.

I. 4. 2. Traitement.

Après extraction à l'éther, les phases éthérées sont séchées sur $MgSO_4$ (ou $CaCl_2$) puis traitées de manière classique.

I. 4. 3. Chromatographie en phase liquide.

Les silices employées pour la chromatographie sur colonne et sur couche mince sont respectivement le Kieselgel Merck 0,063-0,200 mm et le Kieselgel G ou H Merck. Les séparations par chromatographie éclair sont réalisées sur Kieselgel Merck 0,040-0,063 mm en utilisant des mélanges AcOEt/éther de pétrole. Les séparations sur chromatotron sont effectuées en utilisant du Kieselgel Merck 60 PF 254. Les séparations sur CLHP préparative sont faites sur un appareil Waters 500A (colonne de silice).

I. 5. Analyses spectroscopiques.

Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 457 ou sur Perkin Elmer 841. Les spectres de résonnance magnétique nucléaire sur des appareils Perkin Elmer R12B ou Bruker AW 80 ou JEOL PMX 60 SI. Les déplacements chimiques sont donnés en δ (ppm) par rapport au tétraméthylsilane en référence interne. Les constantes de couplages, pour l'ensemble des substrats, sont comprises entre 6,5 et 7,5 Hz; elles ne sont pas précisées à chaque description de spectre.

- Les points de fusion sont mesurés au banc Koffler ou avec un appareil Tottoli.

I. 6. Méthodes de préparation des Réducteurs Complexes.

Toutes les quantités mises en jeu sont indiquées dans les tableaux ou les schémas de la partie théorique.

I. 6. 1. Préparation des NiRC.

- Cas d'un NiRC (4/2/1): Le sel métallique $Ni(OAc)_2$ (10 mmoles) en suspension dans 10 ml de solvant (THF ou DME) est ajouté à 20°C à une suspension agitée de NaH (60 mmoles) dans 10 ml du même solvant. Le mélange obtenu est alors porté à 63°C et l'alcool *tert*-amylique (20 mmoles) en solution dans 10 ml de solvant, est additionné goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 63°C durant deux heures. Le substrat est alors ajouté à la température de réaction désirée.

- Cas des NiRC (x/y/z): Les proportions relatives de NaH, *tert*-AmOH et $Ni(OAc)_2$ utilisées sont respectivement (x+y), y et z.

I. 6. 2. Préparation des NiRC-bpy et des NiRC-PPh3.

- Cas d'un NiRC-bpy (2/2/1/2): L'acétate de nickel (10 mmoles) et la 2,2'-bipyridine (20 mmoles) en suspension dans 20 ml de solvant sont ajoutés à une suspension agitée de 40 mmoles de NaH dans 10 ml du même solvant. Le mélange est porté à 63°C et l'alcool *tert*-amylique (20 mmoles) en solution dans 10 ml de solvant est ajouté goutte à goutte. Le mélange est maintenu à 63°C durant deux heures à la suite desquelles le réactif (NiRC-bpy) est prêt à l'emploi. Le substrat est additionné en suspension dans 10 ml de solvant à la température désirée.

- Cas des NiRC-bpy (x/y/z/t): Les proportions relatives de NaH, *tert*-AmOH, $Ni(OAc)_2$ et 2,2'-bipyridine utilisées sont respectivement (x+y), y, z et t.

- Cas des NiRC-bpy préparés dans l'hexane ou le benzène: Afin d'obtenir une préparation rapide (approximativement deux heures) des NiRC-bpy, il convient d'ajouter 40 mmoles de THF à la suspension NaH-$Ni(OAc)_2$-bpy avant l'addition de l'alcool *tert*-amylique (sinon le temps de préparation sera de 16 heures).

- Cas des NiRC-PPh_3: 40 mmoles de triphénylphosphine ont été ajoutées à la place de la 2,2'-bipyridine. Les modes opératoires de préparation sont identiques à ceux décrits ci-dessus.

Les rapports de Ni/S sont indiqués dans les tableaux et représentent le nombre d'atomes de Nickel par rapport au nombre d'atomes de soufre introduits dans la réaction.

II. EXPLORATION DES POSSIBILITES DES NiRC DANS LE DOMAINE DES DESULFURATIONS.

II.1. Désulfuration de la phénoxathiine et du dibenzothiophène.

II.1.1. Essais de contrôle.

Les essais de contrôle du tableau I sont réalisés dans les mêmes conditions et avec les mêmes proportions que celles utilisées pour les désulfurations elles-mêmes. Le temps de préparation avant l'introduction du substrat est toujours de deux heures.

II.1.2. Influence de la nature du solvant.

Les NiRC-bpy sont préparés par la méthode classique. Dans le cas de réactions effectuées dans l'hexane ou le benzène, l'adjonction de 40 mmoles de THF au milieu réactionnel est nécessaire pour obtenir le noircissement du réactif en deux heures. La préparation du NiRCL dans le benzène sans adjonction de THF, nécessite une durée de 16 heures.

II.1.3. Influence des proportions relatives.

Le mode opératoire de préparation est toujours le même (cf. ci-dessus). Les proportions relatives des constituants sont indiquées dans la partie théorique (tableau I). La bonne formation du NiRC ou NiRCL est vérifiée en mesurant la quantité d'hydrogène dégagé.

Tous les essais sont suivis en CPG (OV 101).

II.1.4. Désulfuration de la phénoxathiine et du dibenzothiophène.

- Préparation de la phénoxathiine.

La phénoxathiine est préparée à partir du diphényléther et de soufre en présence de $AlCl_3$ selon la méthode décrite par Suter et Maxwell (71). Le mélange est chauffé au bain d'eau pendant 4 heures puis distillé sous pression réduite (150°C/5 mmHg)

F= 56-57°C. (litt: 57,5-58°C).

- Le dibenzothiophène est commercial (Aldrich).
F= 97-100°C.

Les essais sont suivis en CPG sur colonne OV 101 10% (1,80 m) dans les conditions d'analyses suivantes:
phénoxathiine: 250°C; 1,5 bar; étalon interne: eicosane.
dibenzothiophène: 250°C; 1,5 bar; étalon interne: hexadécane.

Les produits de désulfuration, diphényléther, dibenzofurane et biphényle, ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques commerciaux.

II.2. Désulfuration de dibenzothiophènes diméthylés.

Les NiRC-bpy utilisés sont ceux retenus à la fin des études de la phénoxathiine et du dibenzothiophène. Les proportions relatives des différents constituants, la température d'utilisation, les quantités de DME mises en jeu sont indiquées dans le tableau de la partie théorique.

Les méthodes de préparation des NiRCL et leur utilisation sont identiques à celles décrites précédemment.

II.2.1. Préparation des substrats.

- Préparation du 4,6-diméthyldibenzothiophène.

Le 4,6-diméthyldibenzothiophène a été préparé selon la méthode décrite par Gerdil et Lucken (72), par action du n-butyllithium (16 mmoles) sur le dibenzothiophène (40mmoles) dans l'éther à 50°C pendant 21 h, suivi d'un traitement avec le sulfate de méthyle (80 mmoles). Après recristallisation dans un mélange méthanol-benzène, on récupère 15% de 4,6-diméthyldibenzothiophène.

F= 154-155°C. (litt. 152- 153°C).

RMN ^1H (ppm): 2,0 (s, 6H); 7,2-8,0 (m, 6H).

- Préparation du 3,7-diméthyldibenzothiophène.

Le 3,7-diméthyldibenzothiophène est préparé en 4 étapes: une

addition de brome est effectuée sur le biphényle selon la méthode de Buckles et Jacoby (73) pour obtenir le 4,4'-dibromobiphényle à 50% (F= 160-162°C); la chlorosulfonation qui suit quantitativement donne le 3,7-dibromo-dibenzothiophène 5,5-dioxyde (74); la réduction par $LiAlH_4$ dans l'éther donne 70% de 3,7-dibromobenzothiophène (72); l'échange brome-lithium s'opère avec le n-butyllithium dans l'éther à 0°C, puis est suivi d'un traitement avec le sulfate de méthyle (72); après recristallisation dans l'éthanol, on obtient 60% de 3,7-diméthyldibenzothiophène.

F=151°C (litt. 151-152°C) (75).

RMN ^1H (ppm): 2,1 (s, 6H); 7,2-8,0 (m, 6H).

- Préparation du 2,8 diméthyldibenzothiophène.

Le 2,8-diméthyldibenzothiophène est préparé en deux étapes:

on réalise la bromation du dibenzothiophène dans l'acide acétique glacial afin d'obtenir le 2,8-dibromodibenzothiophène (F=221-223°C.) (76); on fait agir du n-butyllithium sur celui-ci dans l'éther à 0°C pendant 30 mn, puis on traite par du sulfate de méthyle, on obtient après recristallisation 50% de 2,8-diméthyldibenzothiophène,

F=121-122°C (72).

RMN ^1H (ppm): 2,45 (s,6H); 7,2-8 (m,6H).

Le biphénylène est commercial (Lancaster) F= 113-114°C.

II.2.2. Désulfuration.

L'identification des bitolyls et du biphényl a été réalisée en CPG (OV 101, 250°C, 1,5 bar) par piqûres en mélange avec des échantillons authentiques.

Le dosage a été effectué par étalonnage interne. La séparation des produits a été faite par CPL (éluant: éther de pétrole).

Les 2,2'-diméthyldiphényle et 4,4'-diméthyldiphényle sont préparés selon la méthode de Lourak et coll., à savoir couplage du 2- ou 3-bromotoluène par un NiRCL (1 ag).

2,2'-diméthyldiphényle F= 19-20°C.

RMN ^1H (ppm): 2,05 (s,6H); 7,1-7,3 (m,8H).

IR (cm^{-1}): 3100-2800, 1590, 1560, 1440, 1365, 1145, 1110, 995, 925, 740, 715.

4,4'-diméthydiphényle: F=118-120°C

RMN ^1H (ppm): 2,2 (s,6H); 6,9-7,35 (m,8H).

IR (cm^{-1}): 3100-2800, 1590, 1570, 1460, 1440, 1150, 1080, 1025, 865, 790, 780, 760, 680.

Ces données spectrales sont identiques à celles d'échantillons authentiques et à celles de la littérature (1 ag).

II.3. Désulfuration d'autres hétérocycles aromatiques sulfurés.

Les NiRC ou NiRCL utilisés sont préparés selon la méthode classique. Les proportions relatives des différents constituants, la température d'utilisation, les quantités de solvant mises en jeu, le rapport Ni/S sont indiqués dans les tableaux de la partie théorique.

II.3.1. Préparation des différents substrats.

la N-éthylphénothiazine est préparée par alkylation du sel de la phénothiazine par le bromoéthane.

F=108°C.

RMN ^1H (ppm): 1,4 (t,3H); 3,9 (q,2H); 6,8-7,2 (m,8H).

La phénothiazine et le thianthrène sont commerciaux: les points de fusion respectifs sont 180-185°C et 157-159°C.

II.3.2. Désulfuration.

Les identifications des produits sont réalisées en CPG (OV 101, 250°C, 1,5 bar), par piqûres en mélange avec des échantillons authentiques. Le dosage a été fait par étalonnage interne.

La diphénylamine, le diphénylsulfure, le biphényle sont commerciaux.

La N-éthyldiphénylamine et le N-éthylcarbazole ont été préparés par alkylation de sels de diphénylamine ou de carbazole.

La séparation des produits a été effectuée par CPL (éluant: éther de pétrole).

Les données spectrales sont identiques à celles d'échantillons authentiques et à celles de la littérature (23c).

II.4. Désulfuration de composés benzothiophèniques et thiophèniques.

II.4.1. Préparation des substrats.

Le 2-méthylbenzo(b) thiophène, le 3-méthyl-2H-1-benzothiopyrane et le 3-phényl-2H-1-benzothiopyrane sont préparés en trois étapes selon la méthode d'Arnoldi et Carughi (77): l'acide 2-mercaptobenzoïque est additionné à $LiAlH_4$ dans le THF, le mélange est agité pendant 24 h.. Après filtration et lavage, on obtient le 2- mercaptobenzèneméthanol avec un rendement de 90%. Celui-ci est additionné à du bromure de triphénylphosphine dans l'acétonitrile, l'ensemble est chauffé à reflux pendant 3,5 h.. Après évaporation, on obtient un solide blanc: le bromure de (2-mercaptophényl)méthyltriphénylphosphonium (F=210°C). Le 2-méthylbenzo(b)thiophène est obtenu par action du chlorure d'acétoyle et de la triéthylamine sur le sel de phosphonium, chauffé à reflux pendant 4 h.. Après filtration le produit est purifié par CPL. Le 3-méthyl et le 3-phényl-2H-1-benzothiopyrane sont obtenus par action de la cétone halogénée correspondante sur le sel de phosphonium en présence de méthylate de sodium, à reflux pendant 3 h.. Après filtration, les produits sont purifiés par CPL.

-2-méthylbenzo(b)thiophène: F=48°C

RMN ^1H (ppm): 2,5 (d, 3H); 6,9 (s, 1H); 7,2-7,8 (m,4H).

-3-méthyl-2H-1-benzothiopyrane:

RMN ^1H (ppm): 2,1-2,7 (m, 3H); 3,3 (s, 2H); 6,2 (d, 1H); 6,9-7,8 (m, 4H).

-3-phényl-2H-1-benzothiopyrane: F=64-65°C.

RMN ^1H (ppm): 3,9 (d, 2H); 6,8 (s, 1H); 7-7,8 (m, 9H).

Le tert-butylbenzo(b)thiophène est préparé à partir de thianaphtène, d'acide phosphorique et d'isobutylène à 125°C selon la méthode de Corson et coll. (78).

Eb=149°C (20 mm).

RMN ^1H (ppm): 2,45 (s, 9H); 7-8 (m, 5H).

La 1-(2-thiènyl) pentan-1-one est préparée à partir de thiophène, d'acide valérique et de pentaoxyde de phosphore selon la méthode d'Hartough et Kosak (79).

Eb=99°C (3 mm).

RMN ^1H (ppm): 0,9 (t, 3H); 1,2-1,8 (m, 4H); 2,8 (t, 2H); 7 (t, 1H); 7,6 (m,2H).

IR (cm^{-1}): 3100, 2960, 2870, 1664, 1520, 1417, 1380, 1266, 1250, 1233, 1208, 1057, 860, 722.

Le 2-thiophènecarboxylate d'éthyle est préparé par estérification de l'acide 2-thiophènecarboxylique dans l'éthanol en présence d'acide sulfurique à reflux pendant 1h. selon la méthode de Kreuz (80).

Eb.=94°C (10 mm).

RMN ^1H (ppm): 1,3 (t, 3H); 4,3 (q, 2H); 7 (d, 1H); 7,4 (d, 1H); 7,7 (d, 1H).

Le méthylbenzo(b)thiophène est commercial (Lancaster).

II.4.2. Désulfuration.

L'identification des produits est réalisée en CPG (SE 30 cap., 100-200°C, 2°C/mn, 4kPa) par piqûres en mélange avec des échantillons authentiques. Le dosage a été fait par étalonnage interne.

L'isobutylbenzène, le 2-méthyl-1-phénylpropène, l'α-méthylstilbène,

le propylbenzène, le (E)-β-méthylstyrène, l'α-méthylstyrène, l'isopropylbenzène, la nonan-2-one sont commerciaux (Aldrich, Fluka, Lancaster).

Le 1,2-diphénylpropane est préparé en deux étapes selon la méthode de Mansurov (81); on traite du chlorure de benzènesulfonyle par de l'alcool allylique en présence d'une solution de soude (15%) qui donne le benzènesulfonate d'allyle, qui est traité par $AlCl_3$ dans le benzène.

Eb.=113°C (2 mm).

RMN ^1H (ppm): 1,2 (d,3H); 2,55 (d,2H); 2,8 (m,1H); 7,2 (s,10H).

Le 2-phénylindane est obtenu par une réduction de Clemmensen de la 2-phényl-1-indanone selon la méthode de Galton et coll (82).

Eb.=165°C (10 mm).

RMN ^1H (ppm): 3,0 (s,2H); 7,2 (m,9H).

L'α-tert-butylstyrène est préparé en deux étapes selon la méthode de Corson et coll. (78): par action du phényllithium sur la pinacolone, on obtient le 2-phényl-3,3-diméthyl-2-butanol qui est déshydraté par de l'alumine activée.

RMN ^1H (ppm): 1,1 (s, 9H); 4,7 (d, 1H); 5,1 (d, 1H); 7-7,4 (m,5H).

Le pentanoate d'éthyle est obtenu par estérification de l'acide pentanoïque dans l'éthanol en présence d'acide sulfurique à reflux selon les méthodes classiques.

La séparation des produits a été effectuée par CPL ou par chromatotron (éluant: éther de pétrole).

Les données spectrales sont identiques à celles d'échantillons authentiques et à celles de la littérature.

III. EXTENSION DES RESULTATS OBTENUS A LA DESULFURATION DE SUBSTRATS ORGANIQUES.

III.1. Désulfuration de thiols, thioéthers, disulfures aliphatiques et aromatiques.

Les NiRC et NiRC-bpy sont préparés selon la méthode classique. Les proportions relatives de chaque constituant sont indiquées dans la partie théorique. La bonne formation du NiRC ou NiRC-bpy est vérifiée en mesurant la quantité d'hydrogène dégagé.

III.1.1. Préparation des substrats.

- Le 2-thioéthyloctane est préparé par addition à température ambiante, de 2-bromooctane (1 eq) sur le thioéthylate de sodium(1eq) (préparé in situ à partir de NaH et éthanethiol) dans l'hexane selon la méthode générale de Wardell (83), mais nous avons ajouté en même temps que le bromé 0,1 eq de HMPT, afin d'accelérer la réaction. Après une heure d'agitation, on hydrolyse le mélange; on procède à une extraction à l'éther, un lavage à la soude, deux lavages à l'eau et séchage sur sulfate de magnésium. Après évaporation des solvants, on effectue une distillation sous pression réduite.

Eb=70°C (3mm).

RMN ^1H (ppm): 0,9 (t, 3H); 1-1,5 (m, 16H); 2,5 (m, 1H); 3,4 (q, 2H).

IR (film) (cm^{-1}): 2926, 2854, 1467, 721.

- Le 2-thiométhylpyridine est préparé selon le mode opératoire décrit ci-dessus, à partir de 2-pyridinethiol et de bromoéthane (rdt: 90%).

Eb=197°C.

RMN ^1H (ppm): 1,2 (s, 3H); 6,9 (t, 1H); 7,3-7,9 (m, 3H).

IR (film) (cm^{-1}): 3000, 1620, 1588, 1500, 670.

- Le 2-thiophénylpyridine est préparé selon le mode opératoire de Wardell (83), à partir de 2-pyridinethiol et de bromobenzène.

Eb=130°C (2mm).

RMN ^1H (ppm): 6,9 (t, 1H); 7,2-7,9 (m, 8H).

IR(film) (cm^{-1}): 300, 1620, 1590, 1500, 675.

- Le 2-allylthiopyridine est préparé à partir de 2-pyridinethiol et de 3-bromopropène (30a).

Eb=85-87°C.

RMN ^1H (ppm): 3,8 (d, 2H); 5 (t, 2H); 5,8 (t, 1H); 6,7-7,5 (m, 3H); 8,3 (d, 1H).

IR (film) (cm^{-1}): 3000, 1640, 1620, 1590, 1500, 670.

-Le dodécylsulfure: à une solution aqueuse de sulfure de sodium, on ajoute goutte à goutte du bromododécane. On chauffe à 50°C pendant 2h.; après extraction à l'éther, évaporation des solvants et recristallisation dans l'hexane, on obtient 60% de produit (84).

F=40°C.

IR (cm^{-1}): 2950, 2920, 2850, 1552, 1470, 1256, 1215, 1000, 980, 710.

-Le dodécylphénylsulfure est préparé selon la méthode de Wardell (83) à partir de 1-bromododécane et de thiophénol.

F=33-34°C. (EtOH).

RMN ^1H (ppm): 0,9-1,4 (m, 25H); 7,2-7,6 (m, 5H).

IR (cm^{-1}): 3070, 3030, 2955, 2850, 1546, 1494, 1453, 1250, 1220, 1185, 1016, 900, 700.

-Le 2-thiopropyloctane est préparé selon la méthode classique (83) à partir de propanethiol et de 2-bromooctane.

Eb=111°C (15mm).

RMN ^1H (ppm): 0,9-1,4 (m, 21H); 2,4 (t, 2H); 3,4 (q, 1H).

IR (cm^{-1}): 3060, 3020, 2950, 2850, 1540, 1495, 1450, 1250, 1220, 1180, 1015, 900, 710.

-Le 2-thiophényloctane est préparé selon la méthode classique (83) à

partir de thiophénol et de 2-bromooctane.

Eb=160°C (15mm).

RMN ^1H (ppm): 0,9-1,4 (m, 16H); 3,4 (q, 1H); 7,2 (s, 5H).

IR (cm^{-1}): 3060, 3020, 2950, 2850, 1545, 1495, 1455, 1250, 1220, 1185, 1015, 900, 710.

-Le diphénylméthyl sulfure est préparé à partir de sulfure de sodium et de bromodiphénylméthane (84).

F=65°C (EtOH).

RMN ^1H (ppm): 4,7 (s, 2H); 7,2 (s, 20H).

IR (cm^{-1}): 3070, 3030, 2875, 1546, 1494, 1453, 1250, 1220, 1185, 1016, 900, 700.

-Le diphénylméthyl phényl sulfure est préparé selon la méthode de Wardell (83) à partir de bromodiphénylméthane et de thiophénol.

F=80°C (EtOH).

RMN ^1H (ppm): 4,75 (s, 1H); 7,2 (s, 15H).

IR (cm^{-1}): 3070, 3030, 2870, 1540, 1495, 1450, 1250, 1220, 1185, 1016, 900, 710.

-Le didodécyldisulfure est préparé à partir du dodécanethiol, d'eau oxygénée (34%) et d'une solution de soude (20%). On laisse agiter pendant une nuit à température ambiante (85).

F=30°C (EtOH).

IR ($CHCl_3$) (cm^{-1}): 2960, 2880, 2860, 1550, 1470, 1250, 1215, 1005, 710.

-Le diphénylméthyl disulfure est préparé selon le mode opératoire décrit ci-dessus.

F=151°C (EtOH).

IR ($CHCl_3$) (cm^{-1}): 3070, 3030, 2875, 1546, 1494, 1453, 1250, 1220, 1185, 1016, 900, 700.

-La 2-(méthylthio)cyclohexanone est préparée selon la méthode de

Carré et Caubère (86):

Eb=80°C (4mm).

RMN ^1H (ppm): 1,2-3,2 (m,9H); 2,0 (s,3H).

IR (film) (cm^{-1}): 2900, 1705, 1130.

-La 5-(éthylthio) 2-pentanone est préparée selon la méthode de Wardell (83) à partir d'éthanethiol et de 5-chloro 2-pentanone.

Eb=107-110°C (20mm).

RMN ^1H (ppm): 1,25 (d,3H); 1,6 (q,2H); 2,1 (s,3H); 2,4-2,5 (m,6H).

Le thiophénol, le 2-pyridinethiol, le dodécanethiol et le thioanisole sont commerciaux.

III.1.2. Désulfuration.

Le substrat, en solution dans 10 ml de solvant, est ajouté goutte à goutte au Réducteur Complexe. Les essais sont suivis par CPG sur SE 30 capillaire ou OV 101. L'hydrolyse des manipulations est effectuée en additionnant 10 ml d'eau au milieu réactionnel préalablement refroidi à 0°C. Les prélèvements intermédiaires sont effectués dans les mêmes conditions.

L'identification des produits est réalisée par CPG par piqûre en mélange avec les échantillons authentiques commerciaux. Elle est confirmée par comparaison des données spectroscopiques des produits obtenus avec celles des authentiques.

Les proportions relatives et les rendements ont été déterminés en CPG par la méthode de l'étalon interne. Après isolement par CPL ou chromatotron, ce dosage est confirmé en RMN 1H .

Conditions d'analyses:

Benzène: (étalon interne: octane)

SE30 cap, 40---> 60°C (2°C/mn).

60---> 200°C (5°C/mn); P=2kPa.

Pyridine: (étalon interne: décane)

SE30 cap, 40---> 60°C (2°C/mn).

60---> 200°C (5°C/mn); P=2kPa.

Octane: (étalon interne: décane)
OV 101, 100---> 200°C (5°C/mn); P= 1,5 bar.

Dodécane: (étalon interne: tétradécane)
OV 101, 150---> 250°C (5°C/mn); P= 1,5 bar.

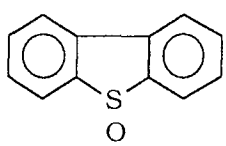
Diphénylméthane: (étalon interne: hexadécane)
OV 101, 200---> 250°C (5°C/mn); P= 1,5 bar.

Cyclohexanone: (étalon interne: tétradécane)
OV 101, 150---> 250°C (5°C/mn); P= 1,5 bar.

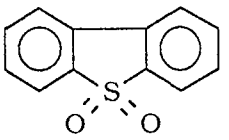
pentan-2-one: (étalon interne: décane)
OV 101, 100---> 200°C (5°C/mn); P= 1,5 bar.

III.2. Désulfuration de sulfoxydes et de sulfones.

Les sulfoxydes ont été préparés selon la méthode de Braugham et coll. (87): un mélange de perphtalate de magnésium (0,55 éq) dans l'eau et de sulfure approprié dans le chloroforme est chauffé à 50°C pendant 2h. La réaction est suivie par CCM. Après une extraction classique, on obtient des rendements compris entre 75 et 95%.

- $C_6H_{13}CH(CH_3)SOC_2H_5$: Eb= 130°C (15 mm).
- $C_{12}H_{25}SOC_2H_5$: F= 67-68°C.
- $C_{12}H_{25}SOC_{12}H_{25}$: F= 84-85°C.
- $Ph_2CHSOC_2H_5$: F=136°C.
-  F= 186-187°C.
- $C_6H_{13}CH(CH_3)SO_2C_2H_5$: Eb= 180°C (30 mm).
- $C_{12}H_{25}SO_2C_2H_5$: F= 74-75°C.
- $C_{12}H_{25}SO_2C_{12}H_{25}$: F= 91-92°C.

- $Ph_2CHSO_2C_2H_5$: F= 140°C.

-  F= 231-233°C.

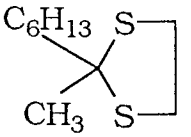
L'identification des produits est réalisée par CPG (OV 101): conditions d'analyses:

- octane, étalon interne: décane
  100--->200°C (5°C/mn) 1,5 bar.
- dodécane, étalon interne: tétradécane
  150--->200°C (5°C/mn) 1,5 bar.
- diphénylméthane, étalon interne: tétradécane
  200--->250°C (5°C/mn) 1,5 bar.
- biphényle et dibenzothiophène, étalon interne: hexadécane
  200°C 1,5 bar.

III.3. Désulfuration des dithiocétals.

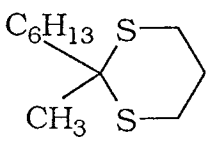
III.3.1. Préparation des substrats.

Les dithiocétals du tableau X ont été préparés selon la méthode de Kumar et Dev (88): dans une solution de thiol (2 éq) ou dithiol (1 éq) et de la cétone appropriée dans le chloroforme, refroidie à -10°C, on ajoute 0,1 éq de $TiCl_4$. Le mélange chauffe et on laisse revenir à température ambiante. Au bout de 6h. d'agitation, on hydrolyse et on extrait de façon classique, les rendements sont compris entre 90 et 98%.



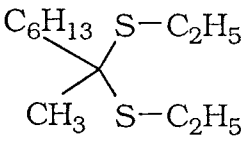
Eb= 120°C (6 mm).

RMN ^1H (ppm): 0,9-1,8 (m,16H); 3,2 (s,4H).



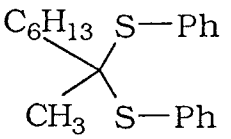
Eb= 130°C (5 mm).

RMN ^1H (ppm): 0,9-1,4 (m,11H); 1,5 (s,3H); 1,9 (m,4H); 2,8 (t,4H).



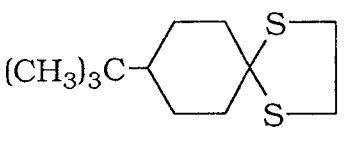
Eb= 125°C (5 mm).

RMN ^1H (ppm): 0,9-1,8 (m, 22H); 2,5 (t, 4H).



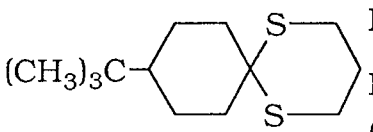
Eb= 150°C (5mm).

RMN ^1H (ppm): 0,9-1,8 (m, 16H); 7,2-7,6 (m, 10H).



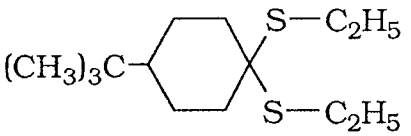
F= 62-63°C.

RMN ^1H (ppm): 0,9 (s, 9H); 1,3-2 (m, 8H); 3,2 (s,4H).



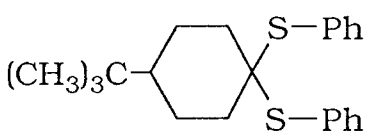
F= 65°C.

RMN ^1H (ppm): 0,9 (s,9H); 1,6-2,6 (m,11H); 2,7 (m,4H).



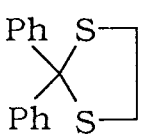
Eb= 122°C (2mm).

RMN ^1H (ppm): 0,9 (s,9H); 1-1,9 (m,14H); 2,6 (t,4H).



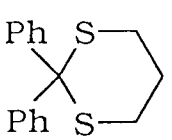
F= 84°C.

RMN ^1H (ppm): 0,9 (s,9H); 1,3-2 (m,8H); 7,2-7,6 (m,10H).



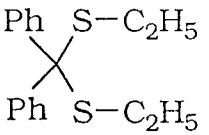
F= 108°C.

RMN ^1H (ppm): 3,2 (s, 4H); 7,1-7,6 (m, 10H).



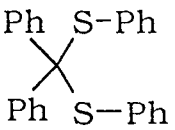
F= 110°C.

RMN ^1H (ppm): 1,4 (d, 2H); 2,7 (t, 4H); 7,1-7,6 (m 10H).



Eb= 185-190°C (1 mm).

RMN ^1H (ppm): 1,7 (t 6H); 3,2 (q,4H); 7,1-7,4 (m,10H).



F= 130°C.

RMN ^1H (ppm): 7,1-7,6 (m, 20H).

III.3.2. Monodésulfuration.

Les NiRC-bpy sont préparés de la même manière que celle décrite dans le paragraphe I. Les proportions relatives de chaque constituant sont rapportées dans le tableau X de la partie théorique.

L'identification des produits est réalisée par CPG (OV 101) par comparaison avec des échantillons authentiques.

Conditions d'analyses:

-2-thioéthyloctane	étalon interne: décane.
2-thiopropyloctane	110--->200°C (5°C/ mn)
2-thiophényloctane	1,5 bar.

-thioéthyldiphénylméthane	étalon interne: tétradécane.
thiopropyldiphénylméthane	200--->250 (5°C/ mn)
thioéthyldiphénylméthane	1,5 bar.

-1-thioéthyl 4-*tert*-butylcyclohexane	étalon interne: décane
1-thiopropyl 4-*tert*-butylcyclohexane	150--->200°C (5°C/ mn)
1-thiophényl 4-*tert*-butylcyclohexane	1,5 bar.

Les échantillons authentiques des derniers produits ont été préparés selon la méthode de Kikugawa (89): on fait agir le thiol approprié sur la 4-tert-butylcyclohexanone en présence de pyridine-borane dans l'acide trifluoroacétique. La purification se fait par CPL (éluant: éther de pétrole).

-1-thioéthyl 4-*tert*-butylcyclohexane:

RMN ^1H (ppm): 0,9 (s,9H); 1,3-2 (m,11H); 2,5 (q,2H); 3,4 (q,1H).

-1-thiopropyl 4-*tert*-butylcyclohexane:

RMN ^1H (ppm): 0,9 (s,9H); 1,0 (t,3H); 1,3-2 (m,10H); 2,4 (q,2H); 3,4 (q,1H).

-1-thiophényl 4-*tert*-butylcyclohexane:

RMN ^1H (ppm): 0,9 (s,9H); 1,3-2 (m,8H); 3,5 (q,1H); 7,1 (m,5H).

III.3.3. Désulfuration totale.

Les NiRC sont préparés de la même manière que celle décrite dans le paragraphe I. Les proportions relatives de chaque constituant sont rapportées dans le tableau XI de la partie théorique.

L'identification des produits a été réalisée par CPG dans les mêmes conditions que ci-dessus.

III.3.4. Couplage.

Les NiRC-bpy sont préparés de la même manière que celle décrite dans le paragraphe I. Les proportions relatives de chaque constituant sont rapportées dans le schéma 16 de la partie théorique.

L'identification des produits a été réalisée par comparaison spectroscopique avec des échantillons authentiques après isolement.

$Ph_2C=CPh_2$: F= 225°C.

RMN ^1H (ppm): 7,3 (s,20H).

$Ph(CH_3)C=C(CH_3)Ph$: (Z) F= 67-68°C.

RMN ^1H (ppm):1,9 (s,3H); 7,2 (s,5H).

(E) F= 107°C.

RMN ^1H (ppm):2,2 (s,3H); 7,2 (s,5H).

PhCH=CHPh : (Z): RMN ^1H (ppm) :6,55 (s,2H); 7,2 (s,10H).

(E): RMN ^1H (ppm) :7,1 (s,2H); 7,3 (s,10H).

III.4. Désulfuration de substrats insaturés.

III.4.1. Sulfones et sulfoxydes vinyliques.

Les NiRC et NiRC-bpy sont préparés de la même manière que celle décrite dans le paragraphe I. Les proportions relatives de chaque constituant sont rapportées dans les tableaux XII à XV de la partie théorique.

III.4.1.a. Préparation des substrats.

Le (E) 2-(phénylsulfonyl)-1-phénylprop-1-ène est préparé en quatre étapes selon la méthode décrite par Julia et coll. (90): on fait réagir de l'iodométhane (1 eq) sur du phénylsulfonate de sodium (1 eq) dans l'éthanol à reflux pendant 8h. On refroidit le mélange et on filtre. On obtient un solide blanc après recristallisation dans l'éthanol, c'est la phényléthylsulfone. Celle-ci (diluée dans le benzène) est ensuite additionnée goutte à goutte sur le magnésien du bromure d'éthyle (1,1 eq) dans l'éther préalablement préparé. Le mélange est porté à 40°C pendant 3h. Après avoir refroidi rapidement à 5°C, on ajoute goutte à goutte du benzaldéhyde (1 eq) (dilué dans le benzène) en évitant tout échauffement. A la fin de l'addition, on laisse le mélange remonter à 20°C. L'agitation continue pendant 2h. On procède à une hydrolyse acide, suivie d'une extraction classique qui nous permet d'obtenir l'alcool.

L'étape suivante consiste en l'acétylation de l'alcool selon la méthode classique. L'hydrolyse de cette acétoxysulfone par de la soude en poudre dans le dioxane nous conduit au (E) 2-(phénylsulfonyl)-1-phénylprop-1-ène exclusivement, le rendement global est de 53%.

F= 66-67°C.

RMN ^{1}H (ppm): 2,1 (s,3H); 7,4-8,0 (m,11H).

IR (cm^{-1}): 3020, 1500, 1300, 1200, 1160, 760, 710.

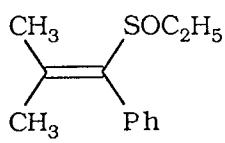
Le (E) 2-(phénylsulfonyl)hept-2-ène est préparé selon le même mode opératoire, en utilisant le pentanal en place du benzaldéhyde. Le

rendement global est de 53%.

RMN ^1H (ppm): 0,9 (t,3H); 1,4 (m,4H); 1,7 (s,3H); 2,1 (m,2H); 6,75 (t,1H); 7,5 (d,3H); 7,7 (m,2H).

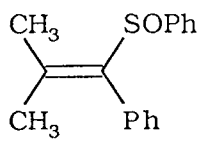
IR (cm^{-1}): 2960, 2940, 2880, 1700, 1580, 1300, 1160-1140, 760, 730.

Les sulfoxydes sont préparés selon des méthodes classiques: on fait réagir le thiol sur la cétone appropriée en présence d'HCl gazeux (91). On obtient le thioéther vinylique. Puis par action du MMPP sur celui-ci dans un mélange $H_2O/CHCl_3$, on obtient le sulfoxyde avec des rendements variant de 60 à 90% après séparation par CPL (92).



RMN ^1H (ppm): 1 (t,3H); 1,6 (s,3H); 2 (s,3H); 2,1 (q,2H); 7,2 (s,5H).

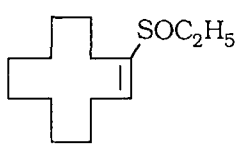
IR (cm^{-1}): 2960, 2940, 2880, 1580, 1020, 750, 730.



F= 110°C.

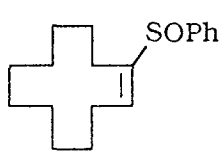
RMN ^1H (ppm):1,8 (s,3H); 2,1 (s,3H); 7 (s,5H); 7,1 (s,5H).

IR (cm^{-1}): 2970, 2940, 2880, 1580, 1020, 750, 730.



RMN ^1H (ppm): 1,3 (m,21H); 2-2,8 (m,4H); 6 (t,1H).

IR (cm^{-1}): 3000, 2860, 1480, 1460, 1440, 1050, 730, 690.

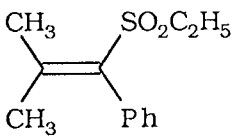


F=64°C.

RMN ^1H (ppm):1,3 (m,16H); 1,6 (m,4H); 6 (t,1H); 7,4 (s,5H).

IR (cm^{-1}): 3000, 2920, 2860, 1570, 1480, 1460, 1440, 1050, 740, 690.

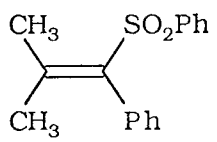
Les sulfones sont préparées par action du MMPP sur le sulfoxyde correspondant avec des rendements varant de 50 à 90% (92). La purification est effectuée par CPL.



F= 60°C.

RMN ^1H (ppm): 1 (t,3H); 1,6 (s,3H); 2 (s,3H); 2,1 (q,2H); 7,2 (s,5H).

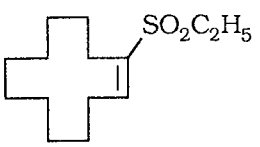
IR (cm^{-1}): 2960, 2940, 2880, 1580, 1380, 1300, 750, 730.



F= 115°C.

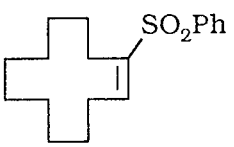
RMN ^1H (ppm):1,8 (s,3H); 2,1 (s,3H); 7 (s,5H); 7,1 (s,5H).

IR (cm^{-1}): 2970, 2940, 2880, 1580, 1380, 1310, 750, 730.



RMN ^1H (ppm): 1,3 (m,21H); 2-2,8 (m,4H); 6 (t,1H).

IR (cm^{-1}): 3000, 2860, 1480, 1460, 1440, 1380, 1300, 730, 690.



F=59°C.

RMN ^1H (ppm):1,3 (m,16H); 2,2 (m,4H); 6,8 (t,1H); 7,3-7,9 (s,5H).

IR (cm^{-1}): 3000, 2920, 2860, 1570, 1480, 1460, 1440, 1380, 740, 690.

III.4.1.b. Désulfuration.

Le substrat en solution dans 10 ml de solvant est ajouté goutte à goutte au réducteur complexe. Les essais sont suivis par CPG sur SE 30 capillaire. L'hydrolyse des manipulations est effectuée en additionnant 10 ml d'eau au milieu réactionnel préalablement refroidi à 0°C. Les

prélèvements intermédiaires sont effectués dans les mêmes conditions.

L'identification des composés insaturés ou saturés est effectuée par CPG par piqûre en mélange avec les échantillons authentiques commerciaux. Elle est confirmée par comparaison des données spectroscopiques des produits obtenus avec celles des authentiques.

Conditions d'analyses:

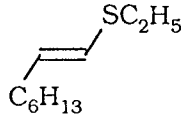
isobutylbenzène	étalon interne: dodécane
2-méthyl-1-phénylprop-1-ène	SE 30 cap, 100--->116°C (2°C/mn).
phénylpropane	116--->250°C (10°C/mn)
(E) et (Z) 1-phénylprop-1-ène	P= 4 kPa.
dodécane	étalon interne: tétradécane
dodécène	SE 30 cap, 150--->250°C (5°C/mn).
	P= 4 kPa.

Les proportions relatives et les rendements ont été déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne. Après l'isolement par chromatographie sur silice ou chromatotron, ce dosage est confirmé en RMN.

III.4.2. Thioéthers vinyliques.

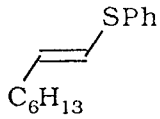
III.4.2.a. Préparation des thioéthers vinyliques.

Les thioéthers vinyliques décrits dans le tableau XIV ont été préparés selon la méthode de Campaigne et Leal (91): on fait agir le thiol et la cétone appropriés en présence d'HCl gazeux à température ambiante .



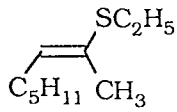
RMN ^1H (ppm): 0,9-1,4 (m,14H); 2,1 (m,2H); 2,6 (q,2H); 5,5 (m,1H); 5,8 (s,1H).

IR (cm^{-1}): 3080, 2860, 1580, 1460, 1440, 740, 690.



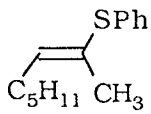
RMN ^1H (ppm): 0,9-1,6 (m,11H); 2,1 (m,2H); 6 (m,2H); 7,2 (s,5H).

IR (cm^{-1}): 3000, 2900, 1600, 1500, 1450, 1370, 760, 700.



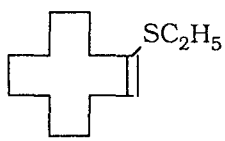
RMN ^1H (ppm): 0,9-1,4 (m,15H); 2,1 (m,2H); 2,6 (q,2H); 5,2 (t,1H).

IR (cm^{-1}): 3050, 2860, 1580, 1470, 1440, 740, 690.



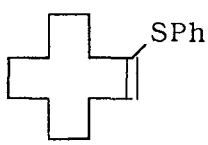
RMN ^1H (ppm): 0,9-1,6 (m,12H); 2,1 (m,2H); 5,5 (t,1H); 7,2 (s,5H).

IR (cm^{-1}): 3000, 2900, 1600, 1490, 1450, 1370, 760, 700.



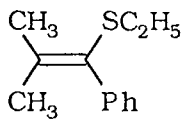
RMN ^1H (ppm): 1,2 (s,19H); 2-2,6 (m,6H); 5,8 (t,1H).

IR (cm^{-1}): 3080, 2860, 1480, 1460, 1440, 740, 690.



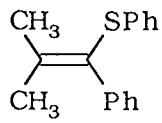
RMN ^1H (ppm): 1,3 (s,16H); 2,2 (m,4H); 5,8 (t,1H); 7,2 (s,5H).

IR (cm^{-1}): 3080, 2920, 2860, 1570, 1480, 1460, 1440, 1030, 740, 690.



RMN ^1H (ppm): 1 (t,3H); 1,6 (s,3H); 2 (s,3H); 2,1 (q,2H); 7,2 (s,5H).

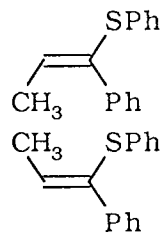
IR (cm^{-1}): 3000, 2900, 1600, 1500, 1450, 1370, 760, 700.



RMN ^1H (ppm): 1,8 (s,3H); 2,15 (s,3H); 7,1 (d,10H).

IR (cm^{-1}): 3000, 2900, 1600, 1500, 1450, 1370, 750, 700.

En ce qui concerne le 1-(phénylthio)-1-phénylprop-1-ène, nous n'avons pas pu séparer totalement les deux isomères; par des séparations successives, nous avons augmenté la proportion du composé E pour obtenir un rapport de E/Z de 60/40 (vérifié par RMN).



RMN ^1H (ppm):
(E): 1,7 (d,3H); 6,2 (q,1H); 7,1-7,3 (m,10H).
(Z): 2 (d,3H); 6,4 (q,1H); 7,1-7,3 (m,10H).

IR (cm^{-1}): 3000, 2900, 1600, 1500, 1450, 1370, 750, 700.

III.4.2.b. Désulfuration.

Les NiRC-bpy sont préparés de façon habituelle, les proportions relatives de chaque constituant sont indiquées dans le tableau XIV.

Le substrat en solution dans 10 ml de solvant est ajouté goutte à goutte au Réducteur Complexe. Les essais sont suivis par CPG sur SE 30 capillaire. L'hydrolyse des manipulations est effectuée en additionnant 10 ml d'eau au milieu réactionnel préalablement refroidi à 0°C. Il est ensuite procédé à la neutralisation du mélange obtenu par une solution aqueuse d'HCl 10%. Les prélèvements intermédiaires sont effectués dans les mêmes conditions.

L'identification des composés insaturés ou saturés est effectuée par CPG par piqûre en mélange avec les échantillons authentiques commerciaux. Elle est confirmée par comparaison des données spectroscopiques des produits obtenus avec celles des authentiques.

Conditions d'analyses:

octane	étalon interne: décane
oct-1-ène	SE 30 cap, 40--->60°C (2°C/mn).
(E) et (Z) oct-1-ène	60--->200°C (5°C/mn).
	P= 2kPa.

isobutylbenzène	étalon interne: dodécane
2-méthyl-1-phénylprop-1-ène	SE 30 cap, 100--->116°C (2°C/mn).
phénylpropane	116--->250°C (10°C/mn)
(E) et (Z) 1-phénylprop-1-ène	P= 4 kPa.
dodécane	étalon interne: tétradécane
dodécène	SE 30 cap, 150--->250°C (5°C/mn).
	P= 4 kPa.

Les proportions relatives et les rendements ont été déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne. Après l'isolement par chromatographie sur silice ou chromatotron, ce dosage est confirmé en RMN ^1H.

III.4.3. Conservation de la stéréochimie avec le (E)-2-(phénylsulfonyl)-1-phénylprop-1-ène.

La préparation du substrat est décrite dans le paragraphe III.4.1.a.

III.4.3.a. Préparation des réactifs.

L'addition de quinoléine (fraîchement distillée) ou de tétracétate de plomb se fait à différents moments de la préparation selon l'essai.

- addition 1h. avant le substrat.

Le NiRC est préparé de manière habituelle. Après 2h. d'agitation, on ajoute la quinoléine ou $Pb(OAc)_4$ avec 5 ml de solvant; on laisse agiter encore pendant 1h. avant d'additionner le substrat.

- addition pendant la préparation du NiRC.

L'addition de quinoléine ou $Pb(OAc)_4$ se fait au moment où l'on ajoute $Ni(OAc)_2$ au NaH préalablement lavé. Le mélange est porté à 65°C et l'alcoolate est additionné. Après la fin du dégagement gazeux, on laisse agiter le mélange pendant 2h. avant l'addition du substrat.

- La troisième méthode consiste tout simplement à additionner la quinoléine en même temps que le substrat avec 15 ml de solvant.

III.4.3.b. Désulfuration.

Les essais sont suivis comme précédemment. L'hydrolyse et le traitement du milieu réactionnel se font de manière habituelle.

L'identification des composés insaturés ou saturés est effectuée par CPG par piqûre en mélange avec les échantillons authentiques commerciaux. Elle est confirmée par comparaison des données spectroscopiques des produits obtenus avec celles des authentiques.

Les conditions d'analyses sont identiques à celles décrites dans le paragraphe III.4.1.b.

Les proportions relatives et les rendements ont été déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne. Après l'isolement par chromatographie sur silice ou chromatotron, ce dosage est confirmé en RMN ^{1}H.

BIBLIOGRAPHIE

LES REDUCTEURS COMPLEXES

1) a - CAUBERE, P.; MOREAU, J.; Bull. Soc. Chim. Fr. , 1971, 3270 .

b - CAUBERE, P.; MOREAU, J.; Bull. Soc. Chim. Fr. , 1971, 3276 .

c - MOREAU, J.; CAUBERE, P.; Tetrahedron, 1971, 27 5741 .

d - GUILLAUMET, G.; MORDENTI, L.; CAUBERE, P.; J. Organomet. Chem., 1975, 92, 43 et 1975, 102, 353 .

e - LOUBINOUX, B.; FIXARI, B.; BRUNET, J. J.; CAUBERE, P.; J. Organomet. Chem., 1976, 105, C22.

f - BRUNET, J. J.; MORDENTI, L.; LOUBINOUX, B.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1977, 1069.

g - BRUNET, J. J.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1977, 3947.

h - LOUBINOUX, B.; VANDERESSE , R.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1977, 3951.

i - BRUNET, J. J.; GALLOIS, P.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1977, 3955.

j - BRUNET, J. J.; VANDERESSE , R.; CAUBERE, P.; J. Organomet. Chem., 1978, 157 ,125.

k - BRUNET, J. J.; MORDENTI, L.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1978, 43,4804 .

l - BRUNET, J. J.; SIDOT, C.; LOUBINOUX, B.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1979, 44 , 2199 .

m - BRUNET, J. J.; MORDENTI, L.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1979, 45, 2203 .

n - BRUNET, J. J.; GALLOIS, P.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1980, 45, 1937 .

o - GALLOIS, P.; BRUNET, J. J.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem.,1980, 45, 1946.

p - BRUNET, J. J.; SIDOT, C.; CAUBERE, P.; J. Organomet. Chem., 1980, 204, 229 .

q - VANDERESSE R.; BRUNET, J. J. ; CAUBERE, P.; J. Org. Chem. , 1981, 46 ,1270 .

r - BRUNET, J. J.; SIDOT, C.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1981, 46 3147 .

s - BRUNET, J. J.; BESOZZI, D.; CAUBERE, P.; Synthesis, 1982,721

t - BRUNET, J. J.; BESOZZI, D.; COURTOIS, A. CAUBERE, P.; J. Amer. Chem. Soc. , 1982, 104 ,7130 .

u - VANDERESSE, R.; BRUNET, J. J.; CAUBERE, P.; J. Organomet. Chem., 1984, 264, 263 .

v - BRUNET, J. J.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1984, 49 ,4058 .

w - FORT, Y.; VANDERESSE, R.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1985, 26, 3111 .

x - VANDERESSE, R.; FORT, Y.; BECKER, S.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1986, 27, 3517 .

y - VANDERESSE, R.; LOURAK, M.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1986, 27, 5483 .

z - FORT, Y.; VANDERESSE, R.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1986, 27, 5487 .

aa- LOURAK, M. ;VANDERESSE, R.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1988, 29, 545 .

ab- FEGHOULI, A.; FORT, Y.; VANDERESSE, R.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1988, 29, 1379.

ac- FEGHOULI, G.; VANDERESSE, R.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1988, 29 ,1383.

ad- FORT, Y.; VANDERESSE R.; CAUBERE, P.; Chem. Lett., 1988, 757.

ae- BECKER, S.; FORT, Y.; VANDERESSE, R.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1988, 29, 2963.

af- FEGHOULI, A.; VANDERESSE , R.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1989, 224 .

ag- LOURAK, M.; VANDERESSE, R.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1989, 54, 4840.

ah- LOURAK, M.; VANDERESSE, R.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1989, 54, 4844.

ai- BECKER, S.; FORT, Y.; VANDERESSE, R.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1989, 54, 4848.

aj- FEGHOULI, G.; VANDERESSE, R.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1989, 2069.

ak- FEGHOULI, G.; VANDERESSE, R.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; Synth. Comm., 1990, 20, 849.

al- FORT,Y.; FEGHOULI, A.; VANDERESSE, R.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1990, 55, 5911.

am- VANDERESSE , R.; FEGHOULI, G.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1990, 55, 5915.

an- BECKER, S.; FORT, Y.; CAUBERE, P.; J. Org. Chem., 1990, 55, 6164.

Revues

ao- CAUBERE, P.; Topics in currents chemistry, 73 106 (1978).

ap- CAUBERE, P.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 599 (1983).

aq- CAUBERE, P.; Pure & Appl. Chem. vol. 57,(12), 1875-1882 (1985).

ar- CAUBERE, P.; Rev. on Heteroatom. Chem., 1991, 4, 78-139.

as- CAUBERE, P.; COUTROT, P.; *Reduction of sulfur-carbon bonds and of others heteroatoms bonded to tetrahedral carbon.* Comprehensive Organic Synthesis (1991) sous presse.

Thèses

at - MORDENTI, L.; Thèse d'état, Nancy (1979)

au - GALLOIS, P.; Thèse de docteur-ingénieur, Nancy (1979)

av - VANDERESSE, R.; Thèse d'état, Nancy (1981)

aw - BESOZZI, D.; Thèse 3ème cycle, Nancy (1982)

ax - FORT, Y.; Thèse d'état, Nancy (1987)

ay - FEGHOULI, G.; Thèse d'université, Nancy (1989)

az - FEGHOULI, A.; Thèse d'université, Nancy (1989)

aaa- LOURAK, M.; Thèse d'université, Nancy (1990)

NICKEL DE RANEY.

2) a- SPERO, G.B.; Mc INTOSH, A.V.; LEVIN, R.H.; J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1907.

b- PETTIT, G.R.; "Organic Reactions" (N.Y.) 1966, 12, 356.

c- HAUPTMAN, H.; WALTER, W.F; Chem. Rev., 1962, 62, 347.

d- BONNE, W.A.; GRIMM, R.A.; "The Chemistry of Organic Sulfur Compounds." 1966, 2, 35.

e- MAGNUS, P.D.; Tetrahedron, 1977, 33, 2019.

f- TROST, B.M.; Chem. Rev., 1978, 78, 363.

g- FIELD, L.; Synthesis, 1978, 713.

3) a- KUNZER, H.; STAHNKE, M.; SAUER, G.; WIECHERT, R.; Tetrahedron Lett., 1991, 32,1949.

b- RIAZ, U.; CURNOW, O.; CURTIS, D.; J. Amer. Chem. Soc., 1991, 113, 1416.

4) KAMATA, S.; UYEO, S.; HAGA, N.; NAGATA, W.; Synth. Comm., 1973, 3, 265.

5) MORGAN, D. Jr; FEIGELSON, G.B.; J. Org. Chem., 1982, 47, 1131.

6) PATERSON, I.; FLEMING, I.; Tetrahedron Lett., 1979, 20, 995.

7) DIETER, R.K.; LIN, Y.J.; Tetrahedron Lett.,, 1985, 26, 39.

8) a- TAKAHASHI, T.; HASHIGUSHI, S.; KASUGA, K.; TSUJI, T.; J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 7424.

b- COREY, E.J.; SCHMIDT, G.; Tetrahedron Lett., 1979, 25, 2317.

c- TOMINAGA, Y.; USHIROGOCHI, A.; MATSUDA, Y.; J. Het. Chem., 1987, 24, 1557.

9) SCHUT, J.; ENGHETRS, J.B.F.N.; WINBERG, H.; Synth. Comm., 1972, 2, 415.

10) JUARISTI, E.; CRUZ-SANCHEZ, J.S.; RAMOS-MORALES, F.R.; J. Org. Chem., 1984, 49, 4942.

11) SATO,T.; OKUMURA, Y.; ITAI, J.; FUJISAWA, T.; Chem. Lett., 1988, 1537.

12) KATO, M.; SAITO, H.; YOSHIKOSHI, A.; Chem. Lett., 1984, 213.

13) KATO, M.; OUCHI, A.; YOSHIKOSHI, A.; Chem. Lett., 1983, 1511.

14) TAMURA, Y.; MAEDA, H.; AKAI, S.; ISHIBASHI, H.; Tetrahedron Lett., 1982, 23, 2209.

15) OGURA, K.; YANAGISAWA, A.; FUJINO, T.; TAKAHASHI, K.; Tetrahedron Lett., 1988, 29, 5387.

NICKEL DE BROWN.

16) GANEM, B.; OSBY, J.O.; Chem. Rev., 1986, 86, 763.

17) BOAR, R.B.; HAWKINS, D.W.; Mc GHIE, J.F.; J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 1973, 654.

18) a- NISHIO, T.;OMOTE, Y.; Chem. Lett., 1979, 365.

b- " " J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 1981, 934.

19) MYRTOH, B.; SINGH, L.W.; ILA, H.; JUNJAPPA, H.; Synthesis,1982, 307.

20) a- FLIPPIN, L.A.; DOMBROSKI, M.A.; Tetrahedron Lett., 1985, 26, 2977.

b- CONFALONE, P.N.; EARL, R.A.; Tetrahedron Lett., 1986, 27, 2695.

21) TRUCE, W.E.; ROBERTS, F.E.; J. Org. Chem., 1963, 28, 961.

22) TRUCE, W.E.; PERRY, F.M.; J. Org. Chem., 1965, 30, 1316.

$Ni(COD)_2$.

23) a- EISCH, J.J.; IM, K.R.; J. Organomet. Chem., 1983, 139, C51.

b- EISCH, J.J.; HALLENBECK, L.E.; HAN, K.I.; J. Org. Chem., 1983, 48, 2963.

c- EISCH, J.J.; HALLENBECK, L.E.; HAN, K.I.; J. Amer. Chem. Soc., 1986, 108, 7763.

$NiCp_2$- $LiAlH_4$.

24) a- CHAN, M-C.; CHENG, K-M.; LUH, T-Y.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1985, 1610.

b- CHAN, M-C.; CHENG, K-M.; HO, K-M.; NG, C.T.; YAM, T.M.; WANG, B.S.L.; LUH, T-Y.; J. Org. Chem., 1988, 53, 4466.

HYDRURES D'ETAIN.

25) a- RAMAIAH, M.; Tetrahedron, 1987, 43, 3541.

b- BLOCK, E.; ASLAM, M.; Tetrahedron, 1988, 44, 281.

26) GUTIERREZ, C.G.; SUMMERHAYS, L.R.; J. Org. Chem., 1984, 49, 5206.

27) a- VEDEJS, J.; POWELL, D.W.; J. Amer. Chem. Soc., 1982, 104, 2046.

b- MARINO, J.P.; FERNANDEZ de la PRADILLA, R.; Tetrahedron Lett., 1985, 26, 5381.

28) BUYNAK, J.D.; RAO, M.N.; PAJANHESH, H.; CHANDRAGEKARAN, R.Y.; FINN, K.; De MEESTER, P.; CHU, S.C.; J. Org. Chem., 1985, 50, 4245.

29) a- GUTIERREZ, C.G.; STRINGHAM, R.A.; NITASAKA, T.;GLASSCOCK, K.G.; J. Org. Chem., 1980, 45, 3393.

b- GUTIERREZ, C.G.; ALEXIS, C.P.; URIBE, J.M.; J. Chem. Soc. Chem., Comm. 1984, 124.

c- SCHMIDT, K.; O'NEAL, S.; CHAN, T.C.; ALEXIS, C.P.; URIBE, J.M.; LOSSENER, K.; GUTIERREZ, C.G.; Tetrahedron Lett., 1989, 30, 7301.

$NaBH_4$ ou $LiAlH_4$ + MX_n.

30) a- MUKAIYAMA, T.; Int. J. Sulfur Chem. B, 1972, 7, 173.

b- NAVASAKA, K.; HAYASH, M.; MUKAIYAMA, T.; Chem. Lett., 1972, 259.

31) PASCALI, V.; UMANI- RONCHI, A.; J. Chem. Soc. Chem Comm., 1973, 351.

32) a- KOTAKE, H.; YAMAMOTO, T.; KINOSHITA, H.; Chem. Lett., 1982, 1331.

b- MOHRI, M.; KINOSHITA, H.; INOMATA, K.; KATAKE, H.; Chem. Lett., 1985, 451.

METAUX ALCALINS.

33) a- MAERCKER, A.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1987, 26, 972.

b- TIECO, M.; Synthesis, 1988, 749.

34) a- SCRETTAS, C.G.; MICKA-SCRETTAS, M.; J. Org. Chem., 1978, 43, 1064.

b- SCRETTAS, C.G.; MICKA-SCRETTAS, M.; J. Org. Chem., 1979, 44, 713.

35) HASHILL, T.H.; WOO, P.W.K.; WATSON, D.R.; J. Org. Chem., 1977, 42, 1302.

36) a- ELIEL, E.L.; DOYLE, T.W.; J. Org. Chem., 1970, 35, 2716.

b- NEWMAN, B.C.; ELIEL, E.L.; J. Org. Chem., 1970, 35, 3641.

AMALGAMES.

37) TROST, B.M.; ARNDT, H.C.; STREGE, P.E.; VERHOEVEN, T.R.; Tetrahedron Lett., 1976, 3477.

38) CARR, R.V.C.; PAQUETTE, L.A.; J.Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 853.

39) a- TROST, B.M.; WEBER, L.; STREGE, P.E.; FULLERTON, J.J.; DIETSCHE, T.J.; J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 3426.

b- TROST, B.M.; VLADUCHICK, W.C.; BRIDGES, A.J.; J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 3554.

c- TROST, B.M.; VINCENT, J.E.; J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 5680.

40) ANNUNZIATA, R.; CINQUINI, M.; COZZI, F.; MONTANARI, F.; RESTELLI, A.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1983, 1138.

41) TROST, B.M.; VERHOEVEN, T.R.; J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 4743.

42) MIOSKOWSKI, C.; SOLLADIE, G.; Tetrahedron, 1980, 36, 227.

43) COREY, E.J.; WEIGEL, L.O.; CHAMBERLIN, A.R.; CHO, H.; HUA, D.H.; J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 6613.

44) KNAPP, S.; LIS, R.; MICHNA, P.; J. Org. Chem., 1981, 46, 624.

45) WUOMOLA, M.A.; WOODWARD, R.B.; J. Amer. Chem. Soc. ,1973, 95, 284.

DIVERS.

46) IKEHIRA, H.; TANIMOTO, S.; OIDA, T.; J. Chem. Soc. Perkin Trans I., 1984, 1223.

47) MOLANDER, G.A.; HAHN, G.; J. Org. Chem., 1986, 51, 1135.

48) a- ALPER, H.; BLAIS, C.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1980, 169.

b- ALPER, H.; Pure Appl. Chem., 1980, 52, 607.

c- ADAMS, R.D.; KATAHIRO, D.A.; YANG, L.W.; Organomet., 1982, 1, 235.

d- ALPER, H.; SIBTAIN, F.; HEVELING, J.; Tetrahedron Lett., 1983, 24, 5329.

e- LUH, T-Y.; WONG, C-S.; J. Org. Chem., 1985, 50, 5413.

49) a- YEUNG, L.L.; YIP, Y-C.; LUH, T-Y.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1987, 98.

b- YEUNG, L.L.; YIP, Y-C.; LUH, T-Y.; J. Org. Chem., 1990, 55, 1881.

c- LUH, T-Y.; Review on Heteroatom Chem., 1991, 4, 140.

MAGNESIENS.

50) a- FABRE, J.L.; JULIA, M.; VERPEAUX, J.M.; Tetrahedron Lett., 1982, 23, 2469.

b- FABRE, J.L.; JULIA, M.; Tetrahedron Lett., 1983, 24, 4311.

c- CUVIGNY, T.; Du PENHOAT, C.H.; JULIA, M.; Tetrahedron, 1987, 43, 859.

d- CAPET, M.; CUVIGNY, T.; Du PENHOAT, C.H.; JULIA, M.; LOOMI, G.; Tetrahedron Lett., 1987, 28, 6273.

51) TROST, B.M.; ORNSTEIN, P.L.; Tetrahedron Lett., 1981, 22, 3463.

DITHIONITE.

52) a- BREMMER, J.; JULIA, M.; LAUNAY, M.; STACINO, J.P.;Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3265.

b- JULIA, J.; STACINO, J.P.; Bull. Soc. Chim. Fr., 1985, 83.

c- JULIA, J.; STACINO, J.P.; Tetrahedron, 1986, 42, 2469.

53) a- AITKEN, J.; HEEPS, T.; STEEDMAN, W.; Fuel, 1968, 47, 353.

b- NAGAI, M.; URIMOTO, H.; UETAKE, K.; SAKIKAWA, N.; GONZALEZ, R.D.; Bull. Chem. Soc. Jpn, 1989, 62, 557.

54) NAGAI, M.; Chem lett. 1987, 1023.

55) FRANCISCO, M.A.; KURS, A.; KATRITZKY, A.R.; RASALA, D.; J. Org. Chem., 1988, 53, 596.

56) a- WENHERT, E.; FERREIRA, T.W.; MICHELOTTI, E.L.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1979, 637.

b- OKAMURA, H.; MIURA, M.; TAKEI, H.; Tetrahedron Lett., 1979, 43.

c- NI, Z-J.; LUH, T-Y.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1987, 1515.

d- TZENG, Y-L.; LUH, T-Y.; FANG, J.M.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1990, 399.

57) GILMAN, H.; ESMAY, D.L.; J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 2947.

58) TSOU, T.T.; KOCHI, J.K.; J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 7547.

59) GREEN, M.L.H.; MUNAKATA, H.; SAITO, T.; J. Chem. Soc. A, 1971,469.

60) a- NAKAMURA, A.; OTSUKA, S.; Tetrahedron Lett., 1974, 463.

b- FAHEY, D.R.; MAHAN, J.E.; J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 4499.

c- KIKUKAWA, K.; TAGAKI, M.; MATSUDA, T.; Bull. Chem. Soc. Jpn, 1979, 52, 1493.

d- LEWIN, M.; AIZENHTHAT, Z.; BLUM, J.T.; J. Organomet. Chem., 1980, 184, 255.

61) NAKAYAMA, J.; YAMAOKA, S.; HOSHIMO, M.; Tetrahedron Lett., 988, 29, 1161.

62) PANG, M.; BECKER, E.I.; J. Org. Chem., 1964, 29, 1948.

63) ALPER, H.; PRINCE, T.L. ; Ang. Chem. Int. Ed. Engl., 1980, 19 , 315.

65) HARRIS, A.R.; MASON, T.J.; HANNAH, G.R.; J. Chem. Research(S), 1990 , 218.

66) JULIA, M.; LAURON, H.; STACINO, J.P.; VERPEAUX, J.N.; JEANNIN, Y.; DROMZEE, Y.; Tetrahedron 1986, 42, 2475.

67) SONDHEIMER, T.; GAONI, Y.; J. Amer. Chem. Soc.,1959, 81, 6301.

68) PADMANNABHAN, S.; OGAWA, T.; SUZUKI, H.; J. Chem. Research(S), 1989, 266.

69) MYAMOTO, N.; FUKUOKA, D.; UTIMOTO, K.; NOSAKI, H.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 1974, 47, 503.

70) OCHIAI, M.; UKITA ,T.; FUJITA, E.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1983, 619.

71) SUTER, C.M.; MAXWELL, C.E.; Organic Syntheses, Wiley; New-York, 1963, Collect., Vol VI, 485 .

72) GERDIL, R.; LUCKEN, E.A.C.; J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 213.

73) BUCKLES, R.E.; JACOBY, A.L.; J. Org. Chem., 1938, 3, 108.

74) COURTOT, C.; LIN, C.C.; Bull. Soc. Chim. Fr., 1981, 49, 1047.

75) AMAREGO, W.F.F.; TURNER, E.E.; J. Chem. Soc., 1956, 1665.

76) NEUMAYER, E.R.; ARMSTRUTZ, C.D.; J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1020.

77) ARNOLDI, A.; CARUGHI, M.; Synthesis, 1988, 155.

78) CORSON, B.B.; TIEFENTHAL, H.E.; ATWOOD, G.R.; HEINTZELMAN, W.J.; REILLY, W.L.; J. Org. Chem., 1956, 21, 584.

79) HARTAUGH, H.D.; KOSAK, A.I.; J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 3098.

80) KREUZ, K.L.; Chem. Abst., 1951, 45, 9565h.

81) MANSUROV, M.V.; Dokl. Akad. Nauk., Uz SSR, 1964, 21, 36.

82) GALTON, S.; KALAFER, M.; BERINGER, F.M.; J. Org. Chem., 1970, 35, 1.

83) WARDELL, J.M.; PATAI, S. Ed; The Chemistry of thiol group, J. WILEY and sons; N.Y. ,1974, Pt 1, 179-211.

84) MAC ALLAN, D.T.; CULLUM, T.V.; DEAN, R.A.; FIDLER, F.A.; J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 3627.

85) BEZZI, S.; LANZA, P., Chem. Abstr., 1951, 45, 3799c.

86) CARRE, M.C.; CAUBERE, P.; Tetrahedron Lett., 1985, 26, 3103.

87) BRAUGHAN, P.; COOPER, M.S.; CUMMERSON, P.A.; HEANEY, H.; THOMPSON, N.; Synthesis, 1987, 1015.

88) KUMAR,V.; DEV, S.; Tetrahedrone Lett., 1983, 24, 1289.

89) KIKUGAWA, Y.; Chem. Lett., 1981, 1157.

90) JULIA, M.; LAUNAY, M.; STACINO, J.P.; VERPEAUX, J.N.; Tetrahedron Lett., 1982, 23, 2465.

91) CAMPAIGNE, E.; LEAL, J.R.; J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 1272.

92) BRAUGHAN, P.; COOPER, M.S.; CUMMERSON, P.A.; Synthesis, 1987, 1015.

UNIVERSITE DE NANCY I
FACULTE DES SCIENCES
Domaine Scientifique Victor Grignard

Boîte Postale 239
54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY CEDEX

Tél. 83.91.20.00

Vandoeuvre-les-Nancy, le 4 Septembre 1991

SERVICE SCOLARITE

DEMANDE D' AUTORISATION DE SOUTENANCE ET D' IMPRIMATUR

UNIVERSITE DE NANCY 1
U.F.R. S.T.M.P.
00155 5 SEP. 91
ARRIVEE

V/Réf. :
N/Réf. :

Personne chargée du dossier : C. BILLANT
Poste : 2370

NATURE DU DIPLOME : Diplôme de Recherches Doctorales (D.R.D.) . . . . .

U.F.R. CONCERNEE : S.T.M.P. . . . . .

MEMOIRE PRESENTE PAR : Mlle. BECKER. Sandrine . . . . . .

TITRE DU MEMOIRE OU DE LA THESE : "Activation agrégative : Application des réducteurs complexes au Nickel dans les réactions de Désulfuration" . . . . . .

DATE DE SOUTENANCE : 27/09/91 . . . . . .

COMPOSITION DU JURY : M. B. GROSS . Professeur Université Nancy I . . .
M. D. PAQUER . . . . . " . . . Metz . . . .
M. M. BORN. Ingénieur Recherche Principal I.F.P.
M. P. CAUBERE . Professeur Université Nancy I . . .
M. Y. FORT. Chargé Recherche 1ère cl. C.N.R.S. . . .

AVIS SUR LA COMPOSITION DU JURY ET SUR LA SOUTENANCE :

favorable

Le Directeur de l'U.F.R.
Sciences et Techniques
de la Matière et des Procédés

Nancy, le - 5 SEP. 1991

Le Directeur de l'U.F.R.

Bernard GROSS

Accord de Monsieur le Président de l'Université de Nancy I pour la présentation de la soutenance et l'obtention de l'imprimatur :

Nancy, le 13 SEP. 1991 n°377

Le Président de l'Université de Nancy I

UNIVERSITE NANCY I
LE PRESIDENT

M. BOULANGE

Les possibilités offertes par les Réducteurs Complexes au nickel dans les réactions de désulfuration ont été étudiées.

Il a été montré que ces réactifs étaient très efficaces pour réaliser la désulfuration des dérivés benzothiophéniques. Cette première étude nous a, en outre, permis de proposer un mécanisme relativement précis concernant le déroulement de ces réactions. L'intervention d'un transfert monoélectronique dans une première étape a été postulée.

L'extension à la désulfuration de divers substrats organiques soufrés a pu ensuite être réalisée. Ainsi thiols, thioéthers, disulfures, sulfoxydes et sulfones aliphatiques ou aromatiques ont été facilement désulfurés dans de bonnes conditions.

L'intérêt particulier des Réducteurs Complexes, qui par simple variation de leur constitution, permettent de réaliser, au choix, une désulfuration partielle ou totale de dithiocétals a ainsi pu être mis en évidence.

Au cours de cette étude, une réaction de couplage inattendue a pu être mise en évidence. La généralisation de cette réaction pourrait être particulièrement intéressante.

Enfin, il a été montré, qu'il était possible de réaliser la désulfuration de thioéthers, sulfoxydes et sulfones vinyliques en conservant l'insaturation.

Un premier résultat encourageant concernant la conservation de la stéréochimie de cette insaturation a pu être obtenu par addition d'un composé azoté aromatique. Là encore, l'étude est loin d'être terminée et mériterait d'être approfondie.

MOTS CLES :
- Activation Agrégative
- Réducteurs Complexes
- Désulfuration
- Désulfuration sélective
- Couplages