

UNIVERSITE D'ALGER

6 (CHIMIE) 6/73

# ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE

1 ex

RAPPORT DE STAGE DE FIN D'ETUDES

## SYNTHESE ET PROPRIETES DE QUELQUES DITHIOESTERS ET DERIVES

Proposé par MM:

G. LEVESQUE, Docteur és-Sciences

Maître de Conférences à l'ENP

J-M. BEINER, Docteur Ingénieur

Maître Assistant à l'ENP

Etudié Par:

A. MAHJOUR

المدرسة لوطنية للعلوم الهندسية  
— المكتبة —  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
1972-73



UNIVERSITE D'ALGER

# ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE

RAPPORT DE STAGE DE FIN D'ETUDES

## SYNTHESE ET PROPRIETES DE QUELQUES DITHIOESTERS ET DERIVES

Proposé par MM:

G. LEVESQUE, Docteur és-Sciences

Maître de Conférences à l'ENP

J-M. BEINER, Docteur Ingénieur

Maître Assistant à l'ENP

Etudié Par:

A. MAHJOUR

1972-73

Ce stage de fin d'études a été effectué au laboratoire de chimie organique et macromoléculaire de l'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE d'ALGER.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M<sup>E</sup> A. OUABDESSELAM , Directeur de l'ENP, ainsi qu'au responsable du département "GENIE CHIMIQUE", qui m'ont aimablement accueilli dans leur établissement.

Je remercie tout particulièrement M<sup>E</sup> G. LEVESQUE, Maître de conférences de chimie organique, qui a bien voulu accepter ma candidature pour le stage et qui a veillé personnellement à sa bonne marche.

J'adresse mes remerciements les plus vifs à MM. J.-M. BEINER et G. HERVIEU dont les conseils m'ont été très précieux au cours du stage et dans la rédaction du texte.

Enfin je tiens à exprimer ma reconnaissance à M<sup>E</sup> J.-C. GRESSIER ainsi qu'à mes camarades de laboratoire pour leurs remarques et les suggestions qu'ils m'ont aimablement prodiguées.

SYNTHÈSE ET ÉTUDE SPECTRALE DE QUELQUES DITHIOESTERS  
ALIPHATIQUES ET DE QUELQUES ALKYLTHIO-1 METHYLTHIO-1 ALCÈNES 1

I. Partie théorique:

I.1-Introduction.

I.2-Synthèse des dithioésters aliphatiques

I.2.1-Historique.

I.2.2-Méthode de préparation.

I.3-Passage des dithioésters aux alkylthio-1 méthylthio-1 alcène 1

I.4-Étude spectrale des composés obtenus.

I.4.1-Étude en résonance magnétique nucléaire

I.4.2-Étude en infra-rouge

I.4.3-Étude en ultra-violet

II. Partie expérimentale:

II.1-Traitement préalable des produits de départ

II.2-Préparation des dithioésters-Méthode générale

II.3-Préparation des alkylthio-1 méthylthio-1 alcène 1

II.4-Purification des produits obtenus:Chromatographie en phase  
gazeuse et distillation .

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE ET ETUDE SPECTRALE DE QUELQUES DITHIOESTERS  
ALIPHATIQUES ET DE QUELQUES ALKYLTHIO-1 METHYLTHIO-1  
ALCENES 1

I. Partie theorique. 1

I.1-Introduction

Les dithioacides et les dithioesters aliphatiques sont des produits qui sont connus depuis longtemps. Leur preparation au depart (1902) etait tres difficile et le rendement de la reaction mise en jeu tres faible. Ces produits n'avaient jamais ete isolés et conservés à l'etat pur (dithioacides ou dithioesters) à cause de leur alteration à l'air et leur point d'ebullition eleve. On les isolait et conservait sous forme de sels de plomb ou de zinc .

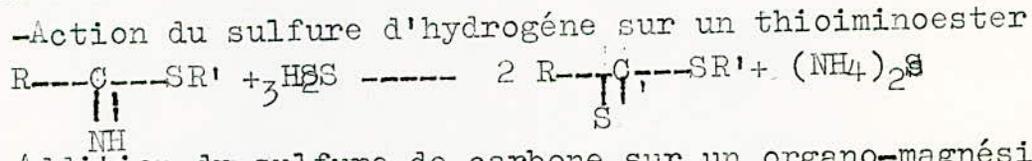
C'est en 1902 que fut utilisee pour la premiere fois , par J.HOUBEN et L.KESSELKAUL (1) la reaction de condensation du sulfure de carbone sur un organo-magnésien pour la preparation des dithioacides.

Cette reaction fut reprise par plusieurs auteurs et ce n'est que recemment qu'on a mis au point un mode de synthese facile à realiser au <sup>laboratoire</sup> et reproductible avec de bons rendements. Les produits ainsi synthetises sont isolés et conservés à basse temperature. Ce travail a fait l'objet d'une partie de la these de Docteur-Ingénieur de Mr J.-M.BEINER(2). de l'Université de CAEN.

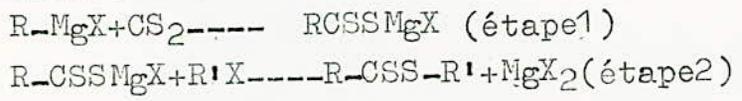
I.2-Synthese des dithioesters aliphatiques:

I.2.1-Historique:

Les deux principales reactions qui servent à obtenir ces produits sont:



-Addition du sulfure de carbone sur un organo-magnésien et alkylation:



C'est cette dernière reaction que nous avons utilisee durant tout notre travail.

Le solvant et la temperature jouent un rôle tres important dans le rendement de cette reaction.

En 1902, HOUBEN(1) utilisait le même solvant qui lui servait à preparer le reactif de Grignard, l'éther éthylique. La temperature

étant fixée à  $-5^{\circ}\text{C}$ . Les rendements de sa réaction sont très modestes comme le montre le tableau suivant:

Halogénure de départ	Dithioacide	Dithioacide isolé sous forme de:		
		Acide libre	Ester méthylique	Sel de plomb
$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_3\text{CSSH}$	17,9%	8,1%	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CSSH}$	11,9%	5,5%	
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CSSH}$	5%		
$\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{CSSH}$			
$\text{iso-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	$\text{iso-C}_5\text{H}_{11}\text{CSSH}$	4,4%		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CSSH}$		9%	70%
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Br}$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CSSH}$			67%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CSSH}$		2,4%	70-80%

DUGGER (3) utilise le tétrahydrofuranne comme solvant et il propose une température de  $-76^{\circ}\text{C}$ .

Les produits ainsi préparés par Bugger (3) sont isolés sous forme de sels de plomb et de zinc.

Cette méthode fût reprise par J.M-BEINER(2) et il ressort du résultat de son travail qu'il n'est pas nécessaire<sup>de descendre</sup> à  $-76^{\circ}\text{C}$  en température. Une température de  $-5^{\circ}\text{C}$  suffit largement comme le montre le tableau suivant:

Température initiale de réaction	Rendement en acide dithioacétique	Nombre d'expériences
$-5^{\circ}\text{C}$	46%	2
$-76^{\circ}\text{C}$	47,8%	2

Les rendements sont en tout points comparables.  
Le mode opératoire mis au point par J.M-BEINER(2) est plus pratique et plus facile à réaliser au laboratoire.

En effet il est plus aisé d'obtenir une température de  $-5^{\circ}\text{C}$  (sel+glace) qu'une température de  $-76^{\circ}\text{C}$  (carboglance+acétone) cette dernière nécessite une surveillance très rigoureuse.

Les produits ainsi préparés par la méthode de BEINER sont isolés soit sous forme de dithioacide <sup>soit</sup> sous forme de dithioester (comme il doivent l'être). Leur altération n'est pas observée s'ils sont conservés au réfrigérateur.

#### I.2.2. Méthode de synthèse:

La synthèse des dithioesters aliphatiques comporte trois étapes (voir réactions 1 page 4):

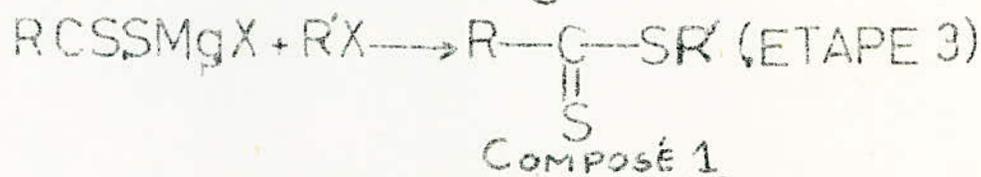
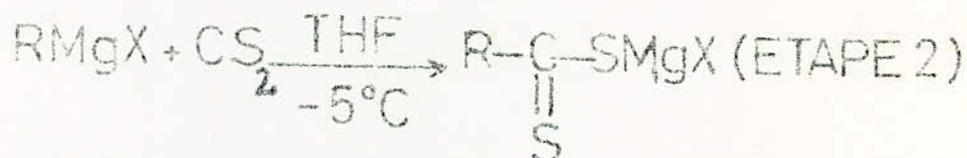
- Préparation du réactif de GRIGNARD (étape 1)
- Condensation du sulfure de carbone sur le réactif de GRIGNARD. (étape 2)
- Alkylation du produit de la réaction (étape 3)

Dans l'étape 1 on prépare le magnésien dans le minimum d'éther. Ensuite (étape 2) on refroidit à  $-5^{\circ}\text{C}$  et on additionne le tétrahydrofurane (qui sera symbolisé par la suite par THF) et le sulfure de carbone, on laisse réagir pendant quatre heures. Enfin (étape 3) on fait réagir un halogénure d'alkyle sur le produit de la réaction ( $\text{RCSSMgX}$ ).

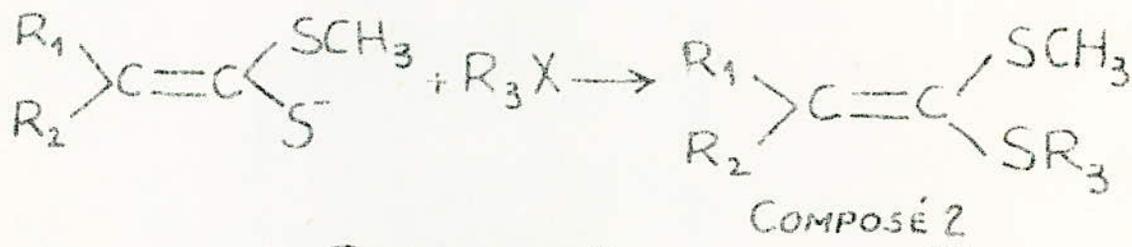
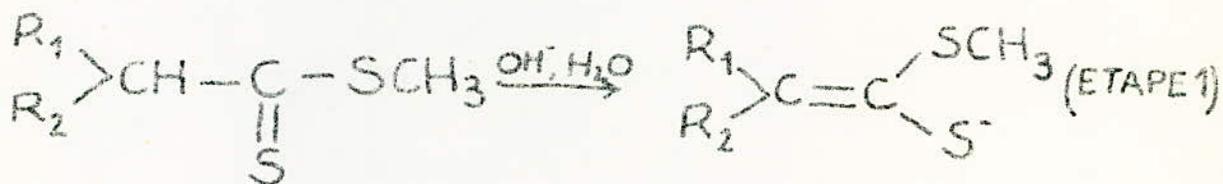
Les réactions mises en jeu sont donnés à la page 4

#### REMARQUE:

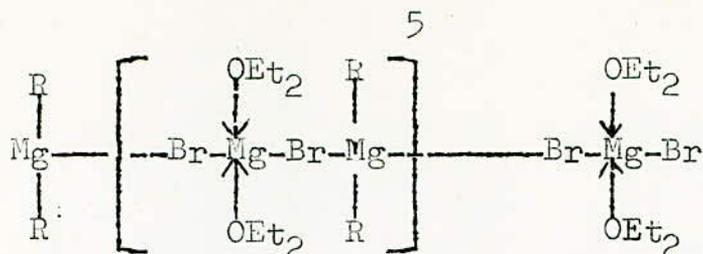
Le réactif de Grignard préparé dans l'éther éthylique  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  a la structure suivante:



### REACTIONS 1



### REACTIONS 2



Si l'halogénure de départ est  $R-Br$

On voit que l'éther  $C_2H_5-O-C_2H_5$  intervient dans la structure du magnésien. Le THF quand il est additionné, se substitue à l'éther dans la structure du magnésien. Le  $RMgX$  s'étant révélé par la suite beaucoup plus réactif vis à vis du sulfure de carbone dans le THF que dans l'éther éthylique (voir résultats des travaux de DUGGER(3) et BEINER(2) ).

Cette substitution est sanctionnée par une élévation de température du milieu réactionnel, ce qui justifie en partie l'opération de refroidissement du ballon lors de l'addition de  $CS_2$  et THF.

Les réactifs utilisés pour les trois étapes doivent être très purs. A cette fin on leur fait subir certains traitements préalables qui sont décrits dans le paragraphe II.1.

Les dithioesters préparés par cette méthode sont distillés sous-vide. Leurs points d'ébullition ainsi que leurs formules et les rendements de la synthèse sont donnés dans le tableau 1 de la page 6.

### I.3-Passage des dithioesters aux alkylthio-1 méthylthio-1 alcènes<sup>1</sup>

On peut effectuer une deuxième alkylation sur le produit ainsi obtenu (dithioester), en faisant réagir en milieu basique un halogénure d'alkyle sur le dithioester correspondant (voir réactions 2 page 4).

Une telle réaction n'est pas possible avec un <sup>éster</sup> aliphatique normal ( $RCOOR'$ ).

DITHIOESTER	FORMULE	RENDEMENT %	TEMPERATURE D'EBULLITION °C / mm Hg
DITHIOACETATE DE METHYLE	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{SCH}_3$	52	40/30
DITHIOPROPIONATE DE METHYLE	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{SCH}_3$	71	57/17
ISOPROPYL DITHIOCARBOXYLATE DE METHYLE	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{SCH}_3$	42	75/35

TABLEAU 1: RENDEMENT DE LA SYNTHÈSE EN DITHIOESTER.

ALKYLTHIO-1 METHYLTHIO-1 ALCÈNE 1	FORMULE	RENDEMENT
BIS(METHYLTHIO)-1,1 PROPÈNE 1	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{SCH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{SCH}_3 \end{matrix}$	75%
BIS(METHYLTHIO)-1,1 METHYL-2 PROPÈNE 1	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{SCH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{CH}_3 & & \text{SCH}_3 \end{matrix}$	68%

TABLEAU 2: RENDEMENT DE LA SYNTHÈSE EN BIS METHYLTHIO-ALCÈNES

C'est donc une réaction assez remarquable. Sa mise au point n'a été faite que récemment par J.-N. BEINER.(2) pour les composés aliphatiques.

Une étude cinétique a été faite (en ultra-violet) sur cette réaction dans le but de déterminer l'ordre de la réaction d'ionisation du dithioéster (voir deuxième partie)

Les produits préparés par cette méthode, leurs formules, ainsi que les rendements de la réaction mise en jeu sont groupés dans le tableau 2 de la page 6.

#### I.4- Etude spectrale des composés préparés:

##### I.4.1- Etude en spectrométrie de résonance magnétique nucléaire:

L'appareil que nous avons utilisé est un "PERKIN-ELMER modèle R12A".

C'est un appareil à aimant permanent qui donne un champ de 14092 gauss pour le proton qui absorbe à 60 mégahertz. Sa résolution est de 0,4 hertz et le rapport  $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \gg 30$ .

Comme tout appareil fonctionnant avec un aimant permanent, il est très sensible aux variations de température. La salle dans laquelle il est exposé doit être thermostatée à  $25^{\circ}\text{C} (\pm \frac{1}{100}^{\circ}\text{C})$ , condition qui n'est pas toujours réalisée.

Pour cette raison on procède avant son usage aux réglages du signal. Cette opération ~~peut~~ durer quatre-vingt-dix minutes. En plus entre une mesure et une autre on ~~peut~~ ne pas avoir la même résolution ce qui va nécessiter un second réglage (avec des échantillons d'eau et d'acétaldehyde).

L'appareil offre la possibilité de travailler dans une gamme de températures variant de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $+150^{\circ}\text{C}$ . Comme il existe sur l'appareil un système permettant de travailler à double

résonance (en champ ou en fréquence)

La référence interne qui a été utilisée pour les tirages des spectres est le tétraméthylsilane  $\text{TMS}(\text{Si}(\text{CH}_3)_4)$  dont les douze protons sont identiques et absorbent à  $60 \cdot 10^6$  Cycles par seconde, ce qui correspond au zéro de l'échelle en ppm (parties par million) du papier enregistreur (il existe sur la feuille deux échelles, l'une en bas et l'autre en haut, les valeurs des déplacements chimiques sont donnés par rapport à cette dernière échelle pour tous les spectres).

Le solvant qui a été le plus souvent utilisé est le tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$ .

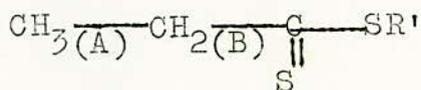
Les spectres RMN des composés des tableaux 1 et 2 sont donnés en fin de la première partie. Ce sont les spectres  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$ ,  $B_5$  (page 19 et 20).

En dehors du dithioacétate de méthyle et de bis(méthylthio)-1,1 méthyl-2 propène-1 dont chaque groupe de protons ne donne pas de couplages avec les autres, certains protons des autres composés (dithiopropionate de méthyle, isopropyl dithiocarboxylate de méthyle et le bis(méthylthio)-1,1 propène-1) donnent des spectres qui mettent en évidence des couplages du premier ordre.

On a dans ce cas des systèmes AB simples (A et B symbolisent deux ou deux groupes de protons identiques), c'est à dire que dans ce cas l'hydrogène A donne un nombre de pics égal au nombre de protons B voisins, le tout majoré de un.

Nombre de pics mettant en évidence le proton  $H_A$  = (Nombre de protons  $H_B$ ) + 1

Ainsi pour le système AB suivant:



Nous aurons un triplet (trois pics dont l'intensité est donnée par le triangle de Pascal (coefficients de  $(R+1)^n$ ), qui est dans ce cas 1-2-1) pour le  $-CH_3$  (protons A); et un quadruplet (quatre pics dont l'intensité est 1-3-3-1 toujours donnée par le triangle de Pascal) pour le  $-CH_2$  (protons B).

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (parties par million) et les constantes de couplage en hertz (ou en cycles par seconde: cps).

Les tableaux 3 et 4 regroupent tous les renseignements relatifs aux cinq composés préparés.

#### I.4.2- Etude en Spectroscopie Infra-rouge:

Les dithioesters sont caractérisés par une bande fine située aux environs de  $1200\text{cm}^{-1}$  (à peu près 9,75 microns) relative à la double liaison  $C=S$ .

Cette bande disparaît comme il fallait s'y attendre pour les alkylthio-1 méthylthio-1 alcènes 1.

Deux spectres infra-rouge du bis(méthylthio)-1,1 méthyl-2 propène-1 et de l'isopropyl dithiocarboxylate de méthyle sont donnés en fin de première partie (spectres IR<sub>2</sub> et IR<sub>1</sub>) à la page 20.

L'appareil utilisé pour le tirage des spectres est un "PERKIN-ELMER 457 Grating Infra-red Spectrophotometer".

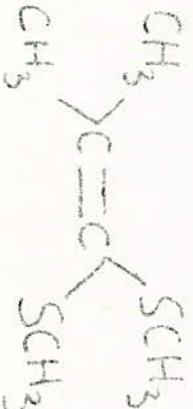
La substance à étudier est déposée en film entre deux fenêtres en chlorure de sodium

#### I.4.3- Etude en spectroscopie Ultra-Violette:

Les dithioesters sont caractérisés par une bande intense relative à la liaison  $C=S$  qui sort aux environs de 308 nm (nanomètres) et une bande fine située aux environs de 220nm.

DITHIOESTER	DEPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVES (ppm)				
	$\delta_{CH_3}$ en $\alpha$ du $C=O$	$\delta_{CH_2}$ en $\alpha$ du $C=O$	$\delta_{CH}$ en $\alpha$ du $C=O$	$\delta_{CH_3}$ alipha	$\delta_{CH_3}$
<chem>CH3-C(=S)-SCH3</chem>	2, 81 (Singulet)				2, 59 (Singulet)
<chem>CH3-CH2-C(=S)-SCH3</chem>		3, 0 (quadruplet)		1, 31 (triplet)	2, 59 (Singulet)
<chem>CH3-C(CH3)(S)-C(=S)-SCH3</chem>			3, 40 (Septuplet)	1, 29 (doublet)	2, 57 (Singulet)

TABLEAU 3.

<p>Rezept. No - 1 methylthio - 1 olefins!</p>	<p>deplacements multiples et constants de couplage</p>
	<p> <math>\delta_{\text{CH}_3} = 1,85</math> (doublet); <math>J = 6,5 \text{ Hz}</math>  <math>\delta_{\text{CH}} = 5,95</math> (quadruplet); <math>J = 6,5 \text{ Hz}</math>  <math>\delta_{\text{SCH}_3} = 2,19</math> (singulet)         </p>
	<p> <math>\delta_{\text{CH}_3} = 2,02</math> (singulet)  <math>\delta_{\text{SCH}_3} = 2,20</math> (singulet)         </p>

La bande intense (308nm) correspond à une transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$ , des électrons de valence de la liaison  $C=S$ , qui passent d'une orbitale liante à une orbitale anti-liante. Nous pensons que la bande fine située à 220nm et de plus faible intensité est attribuable à une transition  $n \longrightarrow n^*$  des électrons non appariés du soufre .

Ces deux attributions sont en accord avec l'étude qui a été faite sur les dithioacides et les thiocétones(4).

L'appareil qui a servi à l'étude est un "PERKIN-ELMER 402 Ultra-violet visible spectrophotomètre". Le solvant est le méthanol. Les cuves sont en silice et ont une épaisseur de 1 centimètre. Leurs capacité est d'environ un centimètre-cube.

Le spectre UV de l'isopropyl dithiocarboxylate de méthyle est donné en fin de la première partie(page 20 ).

## II. Partie expérimentale:

II.1. Traitement préalable des réactifs de départ:

-Le magnésium est séché à l'étuve avant usage.

-L'éther du commerce doit séjourner durant une demi-journée sur du chlorure de calcium anhydre. Le but de ce premier traitement est d'éliminer l'eau. Il doit être ensuite filtré sur du sodium pour parfaire le premier traitement (élimination des dernières traces d'eau).

-Le tétrahydrofuranne (  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$  ) : doit être débarassé

de toutes les traces d'eau et de peroxydes. Il est distillé une première fois sur potasse (élimination des peroxydes). Le distillat est reçu sur de l'hydrure de lithium aluminium  $\text{Li Al H}_4$  (élimination des traces d'eau).

On procède alors à une deuxième distillation. Le flacon contenant le distillat doit être bien bouché. Le tétrahydrofuranne ainsi obtenu doit être utilisé dans les six heures qui suivent, sinon refaire la dernière distillation (verser le THF sur  $\text{Li Al H}_4$  et redistiller le mélange).

-Le sulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) ; il est distillé sur potasse KOH.

-L'halogénure d'alkyle (RX) : doit être également pur et sec. Comme ce sont des produits qui sont décomposés par la lumière, il faut les conserver à l'ombre et à basse température.

II.2. Synthèse des dithioesters - Méthode générale de préparation:

Dans un ballon de un litre à trois cols rodés, peser dix grammes (environ 0,4 atome-gramme) de magnésium bien séc. Couvrir juste le magnésium (environ un millimètre au-dessus du niveau de Mg) d'éther anhydre et additionner quelques gouttes d'halogénure d'alkyle RX. Quand la réaction a démarré, verser  $100 \text{ cm}^3$  d'éther anhydre et continuer l'addition de RX goutte à goutte et sous une bonne agitation.

La quantité totale de RX qui doit être ajoutée est égale à 0,4

mole.

A la fin de cette première étape, refroidir le ballon à  $-5^{\circ}\text{C}$  et additionner environ  $400\text{ cm}^3$  de THF <sup>u</sup>goutte à goutte en agitant.

On laisse refroidir et on doit observer dans la phase tétrahydrofurannique (THF), si la température de  $-5^{\circ}\text{C}$  est maintenue dans le ballon, un dépôt de cristaux blancs (le magnésien cristallise dans le THF). Verser alors l'équivalent de 0,4 mole sulfure de carbone  $\text{CS}_2$  goutte à goutte en agitant et laisser réagir quatre heures.

La condensation du sulfure de carbone doit s'effectuer au fur et à mesure de l'accroissement de température du bain réfrigérant, celui-ci revenant progressivement à température ordinaire.

Au bout de quatre heures, le ballon est refroidi à  $-5^{\circ}\text{C}$ ; on ajoute alors 0,4 mole d'iodure de méthyle. On laisse le système réagir pendant six heures.

Toutes ces opérations doivent être effectuées sous azote.

Le produit de la réaction est alors versé dans une ampoule à brome de deux litres contenant des volumes égaux d'eau et d'éther ( $600\text{ cm}^3$  au total).

Agiter bien l'ampoule et séparer la phase étherée de la phase aqueuse. Laver la phase étherée à l'eau légèrement acidulée. Cinq ou six lavages sont nécessaires <sup>pour</sup> une bonne élimination du THF.

La phase organique est séchée sur du  $\text{CaCl}_2$  anhydre.

L'évaporation du solvant (l'éther) laisse un produit huileux, de coloration jaune foncé correspondant au composé 1 de la page 4.

Les dithioesters ainsi préparés sont purifiés par distillation sous pression réduite et sont utilisés pour la préparation suivante (Préparation des alkylthio-1 méthylthio-1 alcènes 1).

### II.3. Préparation des alkylthio-1 méthylthio-1 alcènes 1:

Mettre en solution 0,02 mole de dithioéster dans 40 cm<sup>3</sup> d'acétone et les additionner sur 22 cm<sup>3</sup> de soude normale, agiter. La solution doit rougir immédiatement; après une heure, le mélange est refroidi à -5°C. La deuxième alkylation est assurée par la quantité correspondante d'halogénure R<sub>3</sub>X.

Verser le produit de la réaction dans une ampoule à brome contenant des volumes égaux d'ether et d'eau. Séparer la phase organique de la phase aqueuse et laver la phase étherée plusieurs fois à l'eau. Sécher ensuite la phase étherée sur du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre.

L'évaporation du solvant conduit au composé 2 de la page 4.

Les alkylthio-1 méthylthio-1 alcènes<sup>1</sup> sont plus difficiles à purifier par distillation que les dithioesters. Ils ont été purifiés par chromatographie en phase gazeuse

### II.4 Purification des produits obtenus:

Afin d'effectuer des études spectroscopiques nous avons assurés la pureté des dithioesters et des alkylthio-1 méthylthio-1 Alcènes<sup>1</sup> par chromatographie en phase gazeuse.

L'appareil que nous avons utilisé est un "PERKIN-ELMER F 21 Präparativer Gaschromatograph"

La colonne est garnie de graisse de silicone adsorbée sur chromosorb.

Ainsi la phase stationnaire est <sup>constitué</sup> de graisse de silicone.

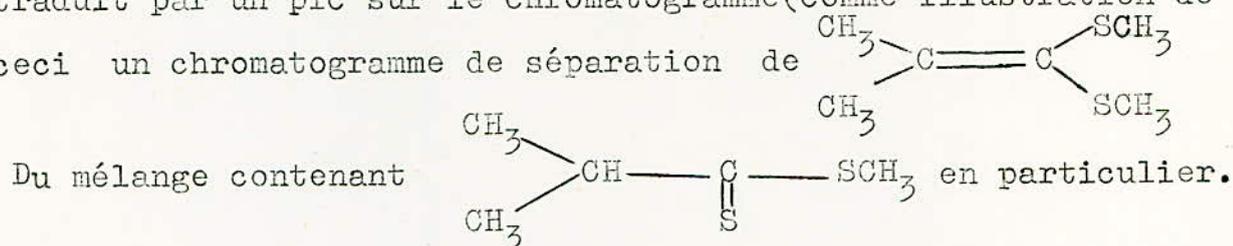
Le support de cette phase est du chromosorb P ayant une granulométrie de 80-100 mesh. Le pourcentage en phase stationnaire est de 15%. La température limite d'utilisation de ce remplissage est de 180°C

La longueur totale d'utilisation de la colonne est de 1,8 metres (elle est constituée de deux éléments de 0,90 m).

Le gaz vecteur est l'azote. Son débit est de 400 millilitres par minute.

On utilise un détecteur à ionisation de flamme. La flamme est obtenue par combustion d'un mélange air-hydrogène.

Un détecteur enregistre le passage de chaque produit et le traduit par un pic sur le chromatogramme (comme illustration de ceci un chromatogramme de séparation de



Ce chromatogramme est donné à la page 21: les premiers petits pics sont ceux du solvant utilisé pour chaque préparation; Et<sub>2</sub>O, THF, acétone, Eau; le deuxième pic est relatif au dithioéster, et le dernier grand pic est celui de bis(méthylthio-1,1)méthyl-2 propène.

La surface du pic est proportionnelle à l'importance du produit dans le mélange

Les injections se font avec une seringue, le volume injecté en méthode préparative pour chaque opération est égal à 0,25 ml.

Les produits séparés sont recueillis dans des pièges numérotés de 1 à 4 et sélectionnés un à un par un système de vannes pneumatiques.

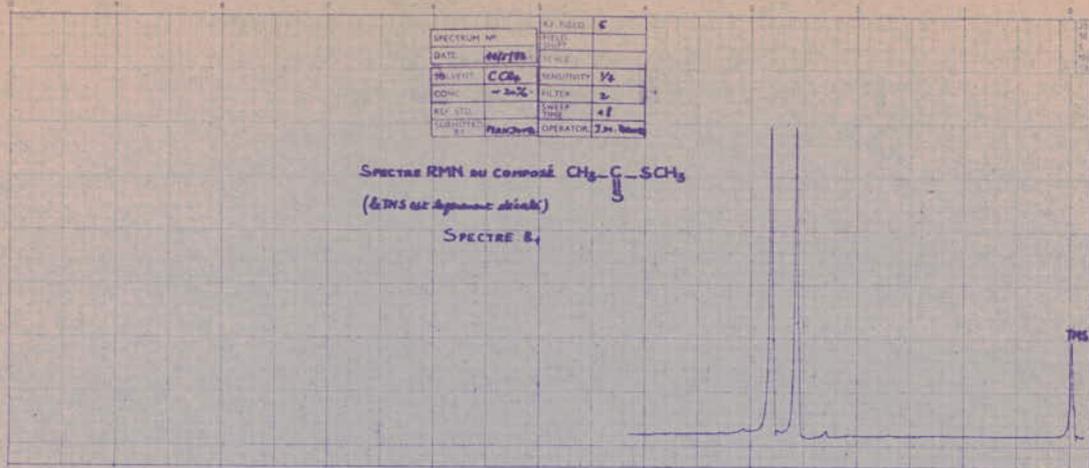
Pour chaque mélange , les températures de l'injecteur et de la colonne ainsi que la pression d'azote, ont été fixées à des valeurs qui permettent une assez bonne séparation des pics. Ces valeurs sont donnés dans le tableau 5 de la page 18 .

Produit brut contenant	Température de la colonne °C	Température de l'injecteur °C	Pression de l'azote kg/cm <sup>2</sup>
$\text{CH}_3-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SCH}_3$	100	150	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SCH}_3$	70	100	1,2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{SCH}_3$	135	170	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{SCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	130	235	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{SCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	100	130	1

TABLEAU 5.

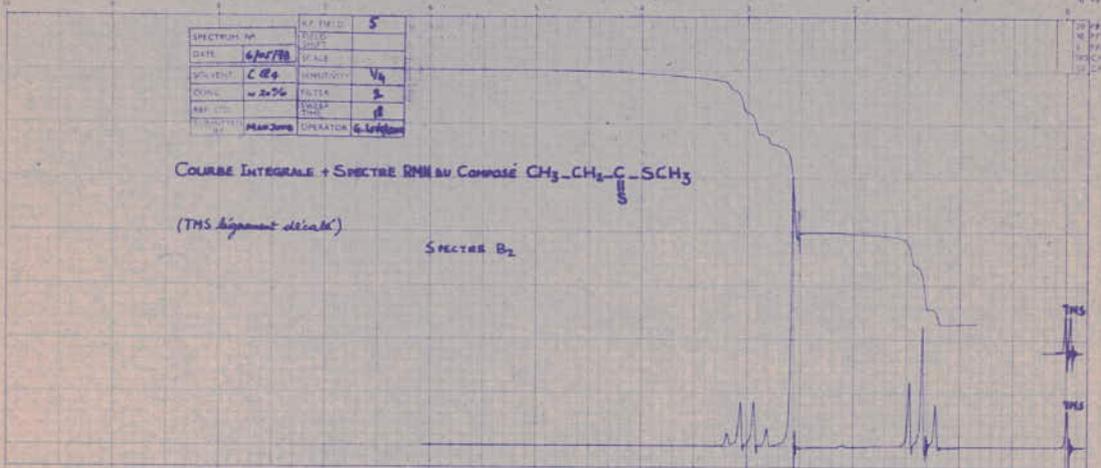
SPECTRUM N°	44/178	N° FELD	5
DATE	6/10/78	FIELD	100
SOLVENT	CCl <sub>4</sub>	SCALE	1/2
CONC.	~ 20%	FILTER	2
REF. STD.		TEMP.	21
ELABORÉ PAR	MANZONI	OPERATOR	J.M. BRUN

SPECTRE RMN DU COMPOSÉ CH3-C(=O)-SCH3  
 (&TMS est le signal de référence)  
 SPECTRE B<sub>1</sub>



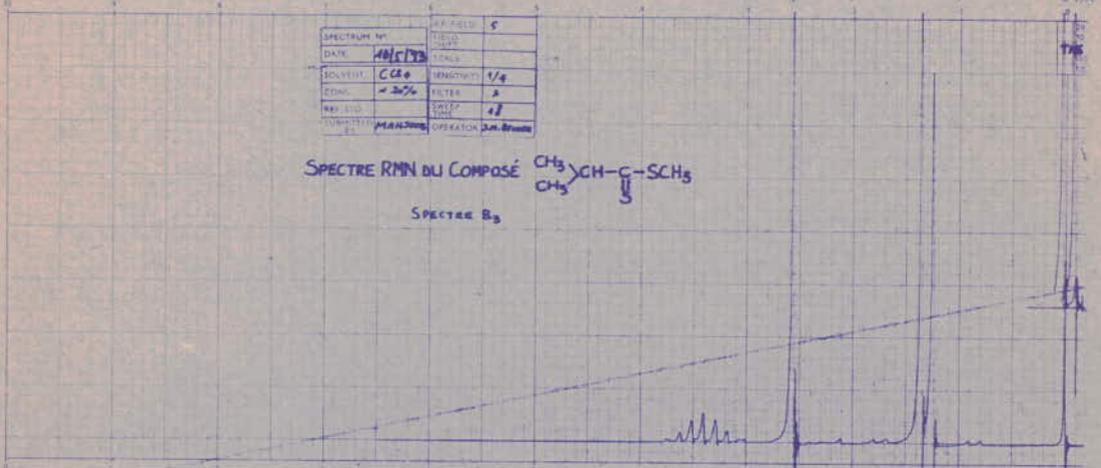
SPECTRUM N°	44/178	N° FELD	5
DATE	6/10/78	FIELD	100
SOLVENT	CCl <sub>4</sub>	SCALE	1/2
CONC.	~ 20%	FILTER	2
REF. STD.		TEMP.	21
ELABORÉ PAR	MANZONI	OPERATOR	G. LEBLANC

COURBE INTEGRALE + SPECTRE RMN DU COMPOSÉ CH3-CH2-C(=O)-SCH3  
 (TMS le signal de référence)  
 SPECTRE B<sub>2</sub>



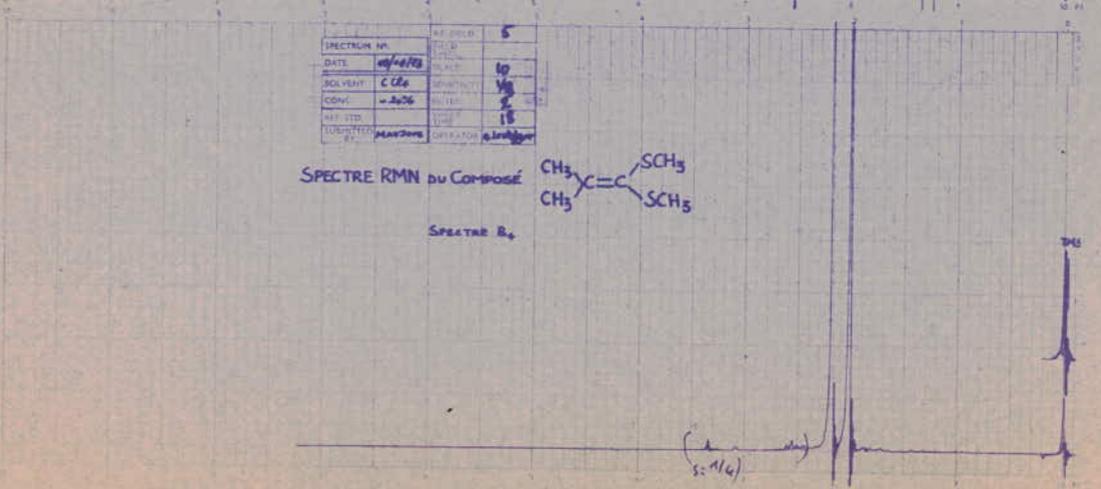
SPECTRUM N°	44/178	N° FELD	5
DATE	6/10/78	FIELD	100
SOLVENT	CCl <sub>4</sub>	SCALE	1/2
CONC.	~ 20%	FILTER	2
REF. STD.		TEMP.	21
ELABORÉ PAR	MANZONI	OPERATOR	J.M. BRUN

SPECTRE RMN DU COMPOSÉ CH3-CH(CH3)-C(=O)-SCH3  
 SPECTRE B<sub>3</sub>

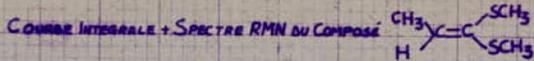


SPECTRUM N°	44/178	N° FELD	5
DATE	6/10/78	FIELD	100
SOLVENT	CCl <sub>4</sub>	SCALE	1/2
CONC.	~ 20%	FILTER	2
REF. STD.		TEMP.	21
ELABORÉ PAR	MANZONI	OPERATOR	G. LEBLANC

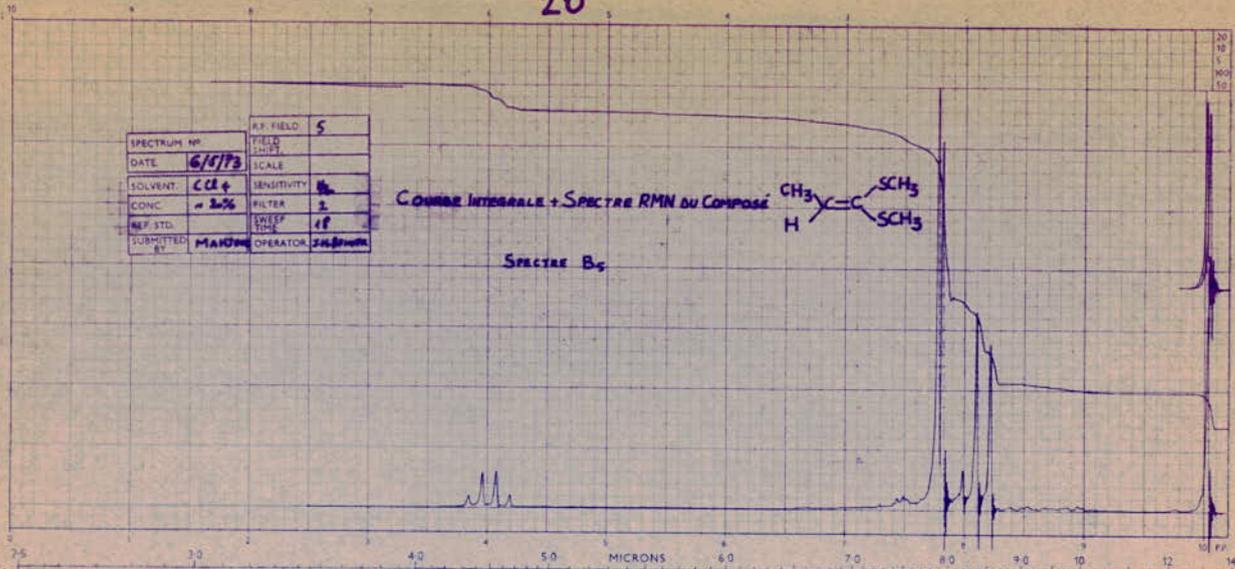
SPECTRE RMN DU COMPOSÉ CH3-C(CH3)=C(SCH3)2  
 SPECTRE B<sub>4</sub>



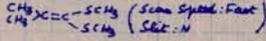
SPECTRUM NO.	5
DATE	6/1/73
SOLVENT	CCl <sub>4</sub>
CONC.	~ 2%
REF. STD.	
SUBMITTED BY	MAHOM
FIELD	
SCALE	
SENSITIVITY	1/2
FILTER	2
SWEEP TIME	18
OPERATOR	ZALBOWSKI



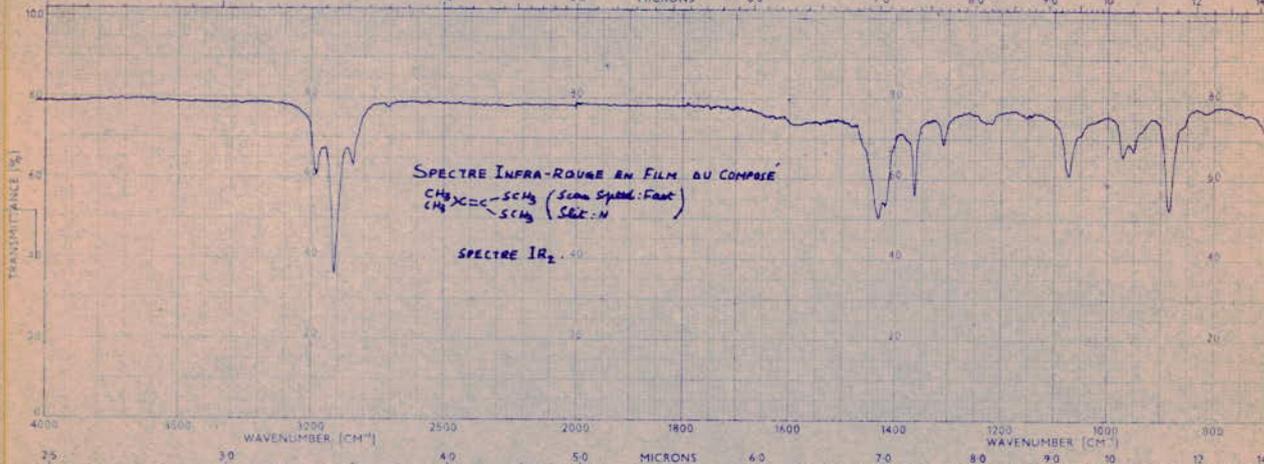
SPECTRE B<sub>0</sub>



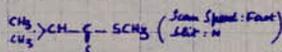
SPECTRE INFRA-ROUGE EN FILM DU COMPOSE



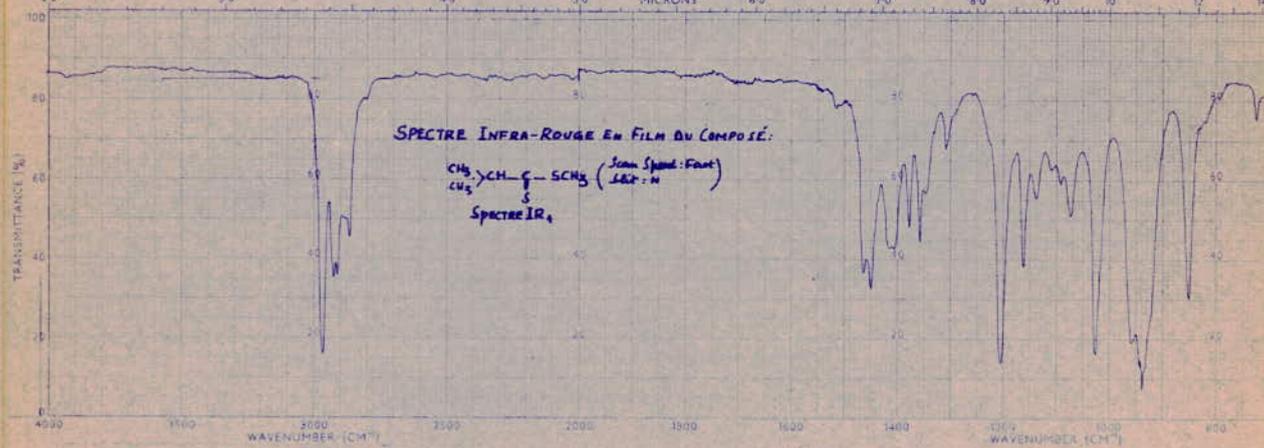
SPECTRE IR<sub>2</sub>



SPECTRE INFRA-ROUGE EN FILM DU COMPOSE:



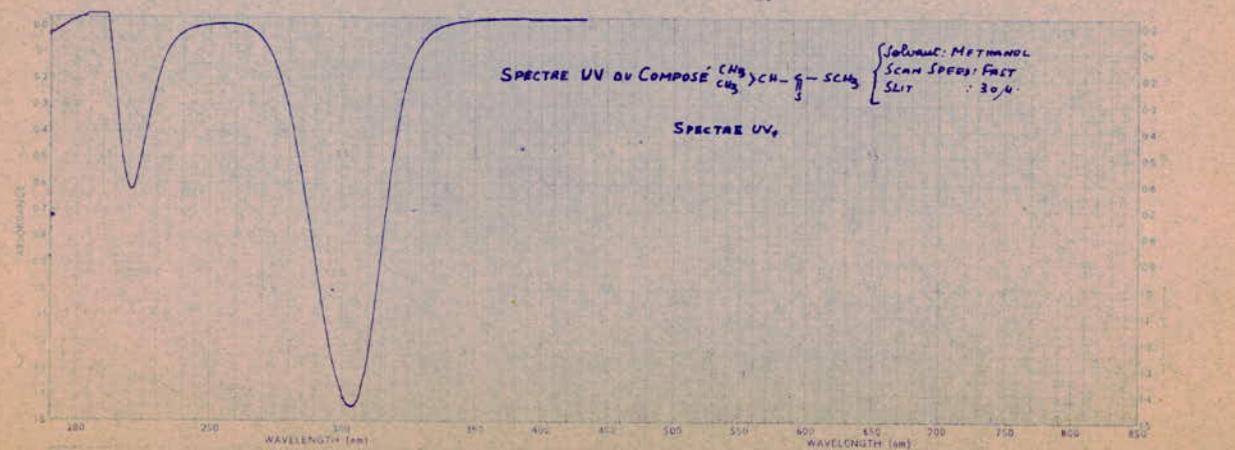
SPECTRE IR<sub>1</sub>



SPECTRE UV DU COMPOSE

SPECTRE UV<sub>1</sub>

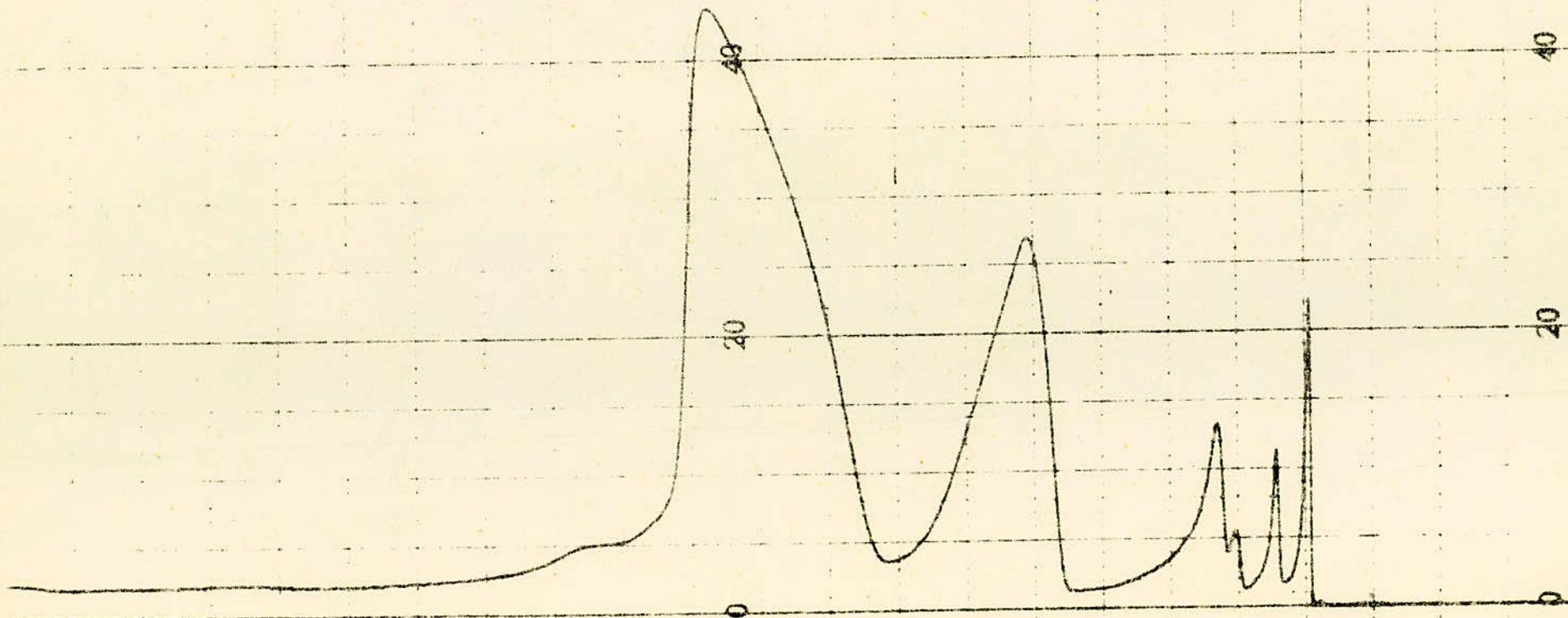
SOLVANT: METHANOL  
SCAN SPEED: FAST  
SLIT: 30u



CHROMATOGRAMME DE SEPARATION DE  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{SCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{matrix}$

AU MELANGE CONTENANT  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}-\text{C}(=\text{S})-\text{SCH}_3$  EN PARTICULIER

CHROMATOGRAPHE  $\text{C}_1$



## CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Dans cette première partie, nous avons préparé avec de bons rendements des <sup>produits</sup> sulfurés tels que les dithioesters et les alkylthio-1 méthylthio-1 alcènes<sup>1</sup>.

La préparation relativement délicate de ces composés nous a ainsi rapidement mis en présence des principaux problèmes de la synthèse organique de laboratoire.

Parallèlement les études spectroscopiques de ces produits nous ont permis d'aborder globalement les méthodes physiques modernes d'analyse organique telles que :

- Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire
- Spectrographie Infra rouge
- Spectrographie Ultra violet
- Chromatographie en phase vapeur

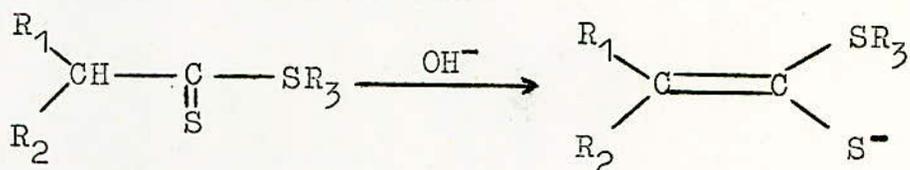
Ces méthodes vont être utilisées et approfondies dans les chapitres suivants.

## BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE

- (1) J.HOUBEN et L.KESSELKAUL-Ber., 1902,35 , 3695.
- (2) J.M. BEINER . These de docteur-ingénieur  
CAEN, le 29 Octobre 1971.
- (3)H.A.DUGGER III Dissert .Abst.1963,23, 3119.
- (4) J.FABIAN et R.MAYER -Spectrochim.Acta,1964,20,299.  
D.PAQUER-à paraître.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION:



I. Introduction

II. Description du phénomène

III. Description de l'appareillage

IV. Détermination des constantes de vitesse des deux dithio-  
ésters

V. Calculs

V.1. Calculs relatifs à  $CH_3CH_2CSSCH_3$

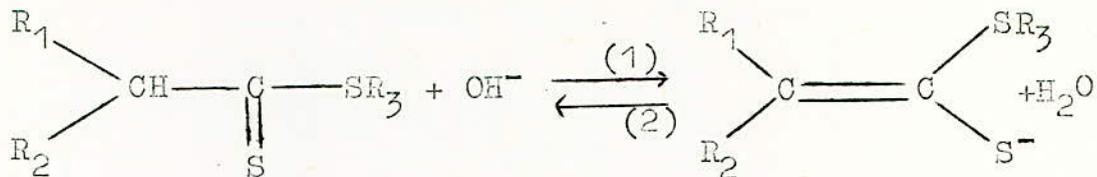
V.2. Calculs relatifs à  $(CH_3)_2CHCSSCH_3$

V.3. Cas de  $CH_3CSSCH_3$

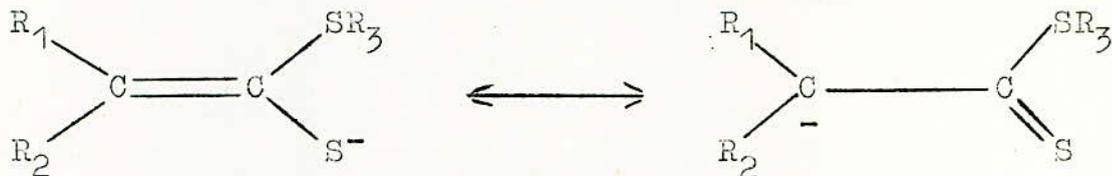
VI. Conclusion

I. INTRODUCTION:

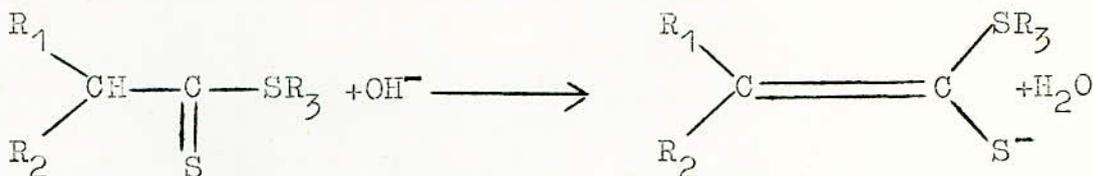
L'équilibre suivant a été étudié:



Les deux formes mésomères suivantes étant envisagées:



Nous avons opéré en <sup>présence</sup> d'un grand excès de base. Nous pouvons supposer dans ce cas, que la réaction va évoluer dans le sens (1)



Pour une telle réaction, la vitesse pourrait s'exprimer par la relation suivante:

$$v = k (\text{OH}^-) (\text{DTE})$$

Avec DTE = dithioester.

Comme  $(\text{OH}^-)_0$  est nettement supérieure à (DTE), on peut supposer qu'au cours de la réaction, la concentration en ions  $\text{OH}^-$  est constante au cours du temps (dans l'expression de  $v$  on a supposé aussi que la réaction est du premier ordre par rapport au dithioester).

L'expression de la vitesse devient dans ce cas là:

$$v = K (\text{DTE}) \quad \text{avec } K = k(\text{OH}^-)$$

Par ailleurs :

$$v = -\frac{d(\text{DTE})}{dt}$$

En égalisant les deux expressions de la vitesse et en

intégrant l'équation différentielle ainsi obtenue , nous aurons :

$$-\text{Log}(\text{DTE}) = Kt + C_1 \quad (\text{I})$$

L'étude a été effectuée sur deux dithioesters , le dithiopropionate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CSSCH}_3$ ) et l'isopropyl dithiocarboxylate de méthyle, dans le but de déterminer leurs constantes de vitesse k.

## II. DESCRIPTION DU PHENOMENE:

Les deux dithioesters donnent dans l'UV une bande intense aux environs de 308 nm, sur laquelle l'étude a été faite .

Par action du solvant (méthanol+soude) cette bande diminue au cours du temps (la concentration de la soude étant maintenue constante) jusqu'à disparaître complètement. Parallèlement , apparaît une bande à 240nm qui correspond à une forme ionisée du dithioester

Le phénomène de la naissance de cette bande et de la disparition de l'autre ( 308 nm) est illustré par l'ensemble des spectres ultra-violet ( $\text{UV}_3$  ,  $\text{UV}_2$  ,  $\text{UV}_4$ ) qui sont donnés à la page 39.

## III. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE:

L'appareil utilisé est un "PERKIN-ELMER UV et Visible modèle 402" possédant une gamme de longueurs d'onde variant de 190 à 850 nm.

Un système de balayage répété de cette gamme (avec rebobinage du papier ) permet d'enregistrer l'évolution du spectre au cours du temps .

Pour effectuer une étude convenable nous avons été tenu à ne pas dépasser une certaine concentration en dithioéster, celle-ci variant entre 10 et 30 mg/l.

Pour chaque dithioester , nous avons effectué l'étude

cinétique à deux concentrations différentes. Le solvant est le méthanol.

Les cuves sont en silice et <sup>ont</sup> un centimètre d'épaisseur.

La température n'a pas été maintenue constante, car nous n'avions pas de cuves thermostatées. Cette température variait de 35 à 40°C. Ce qui pourrait peut être expliquer le léger écart existant entre deux constantes calculées pour un produit (voir partie V: calculs).

#### IV. DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE:

##### IV.1. Choix de la méthode:

On exprime l'intensité de l'absorption par la transmission ainsi définie:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$I_0$  Designant l'intensité de la radiation frappant l'échantillon et  $I$  l'intensité transmise.

On peut déduire une expression plus commode de cette intensité d'absorption de la loi de LAMBERT-BEER, qui relie la transmission, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration du composé absorbant:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = k_s c b_s = A$$

$k_s$  = constante caractéristique du soluté

$c$  = concentration du soluté

$b_s$  = épaisseur de l'échantillon

$A$  = densité optique (absorbance des auteurs anglo-saxons)

Si l'on exprime  $c$  en moles par litre, et  $b_s$  en centimètres, l'expression précédente s'écrit:

$$A = \epsilon c b_s$$

Le terme  $\epsilon$  appelé aujourd'hui absorption molaire, était autrefois dénommé coefficient d'extinction molaire.

On voit dans la dernière formule que l'adsorbance  $A$  est proportionnelle à la concentration du soluté (qui est dans ce cas le dithioester)

$$C = \frac{A}{\epsilon b_s}$$

#### IV.2. Calcul des constantes

L'expression (I) devient si  $(DTE) = c$

$$-\text{Log } A = Kt + C_1 - \text{Log } \epsilon b_s$$

On pose :

$$C_1 - \text{Log } \epsilon b_s = B$$

Nous aurons ainsi :

$$-\text{Log } A = Kt + B$$

Soit en passant aux logarithmes décimaux :

$$-2,3 \log_{10} A = Kt + B$$

Si la réaction envisagée est du premier ordre par rapport au dithioester, la fonction  $-\log_{10} A = f(t)$  doit être linéaire.

C'est ce qu'on trouve en traçant les points expérimentaux.

Les constantes de vitesse ont été calculées par la méthode des moindres carrés.

Nous avons cherché les paramètres  $a$  et  $b$  de l'équation  $y = ax + b$  qui vérifie les points expérimentaux de la courbe  $-\log_{10} A = f(t)$ , avec

$$y = -\log_{10} A$$

$$a = \frac{K}{2,3}$$

$$b = \frac{B}{2,3}$$

On sait que  $K = k(\text{OH}^-)_0$

Ce qui donne pour a :

$$a = \frac{k(\text{OH}^-)_0}{2,3}$$

et pour k :

$$k = \frac{2,3 a}{(\text{OH}^-)_0}$$

### V. CALCULS :

#### V.1. Calculs relatifs à $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CSSCH}_3$

##### V.1.1. Première expérience :

$$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CSSCH}_3)_{t_0} = 0,0176 \text{ g/l}$$

$$(\text{NaOH})_0 = 0,0154 \text{ g/l}$$

Les mesures sont données dans le tableau 6 page 30.

Le calcul nous donne :

$$a = 0,0192$$

$$b = -0,2210$$

Nous aurons pour  $k_1$

$$k_1 = \frac{2,3 \cdot 0,0192 \cdot 1,54}{40}$$

$$k_1 = 11,47 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

##### V.1.2. Deuxième expérience :

$$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CSSCH}_3)_{t_0} = 0,0176 \text{ g/l.}$$

$$(\text{NaOH})_0 = 0,0308 \text{ g/l.}$$

Les mesures sont données dans le tableau 7 page 31.

$$a = 0,0469$$

$$b = -0,2165 \quad \text{et}$$

$$k_1 = 14,032 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Les courbes de ces premières expériences sont données aux pages 32 et 33.

Temps (minutes)	Absorbance A	$-\log_{10} A$
2,36	1,33	-0,123
3,43	1,3	-0,114
4,68	1,27	-0,104
5,91	1,23	-0,09
7,15	1,2	-0,08
8,38	1,15	-0,06
10,3	1,08	-0,033
12,23	1,01	-0,004
14,15	0,95	0,023
16,08	0,895	0,048
18	0,815	0,089
19,93	0,75	0,125
22,08	0,68	0,168
26,4	0,56	0,252
28,85	0,5	0,3
31,28	0,4	0,398
36,15	0,31	0,509
41	0,23	0,638

TABLEAU 6

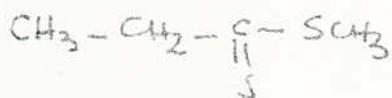
Temps (minutes)	Absorbance A	$-\log_{10} A$
2,71	1,11	- 0,047
3,71	1,04	- 0,021
4,71	0,97	0,014
5,71	0,89	0,05
6,71	0,81	0,092
6,68	0,74	0,13
8,66	0,68	0,167
9,66	0,61	0,211
10,61	0,55	0,26
11,6	0,49	0,31
12,56	0,44	0,357
13,56	0,39	0,409
15,5	0,32	0,463
16,5	0,285	0,495
17,96	0,255	0,55
18,43	0,23	0,59
19,41	0,20	0,64
21,58	0,15	0,7
23,75	0,11	0,82

TABLEAU 7.

$\log_{10} A$

32

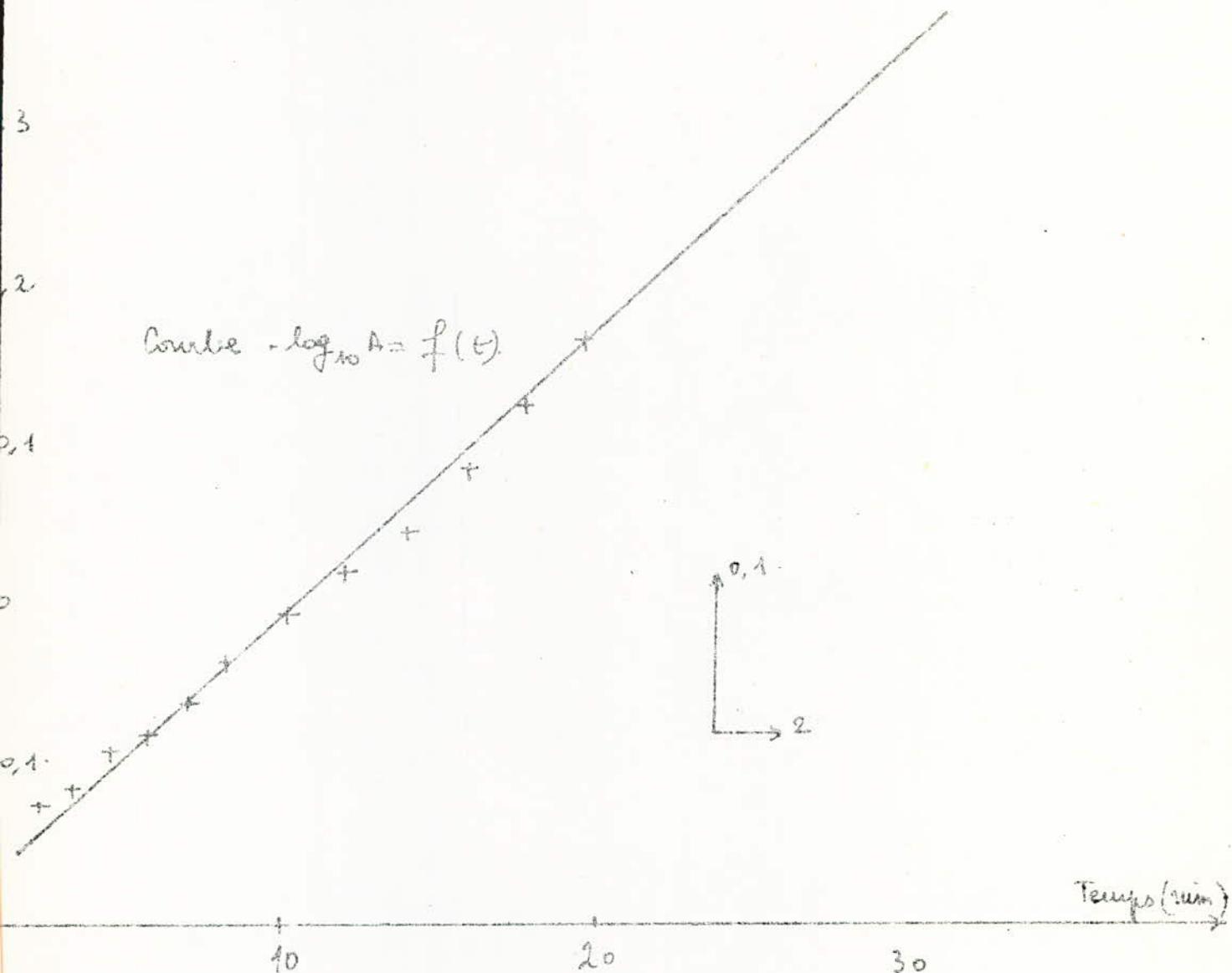
ETUDE CINETIQUE DE L'IONISATION 25

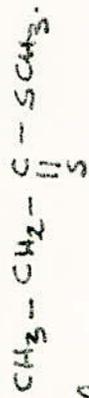


$$[\text{DTE}]_0 = 0,0176 \text{ g/l.}$$

$$[\text{NaOH}]_0 = 0,154 \text{ g/l.}$$

Courbe  $-\log_{10} A = f(t)$

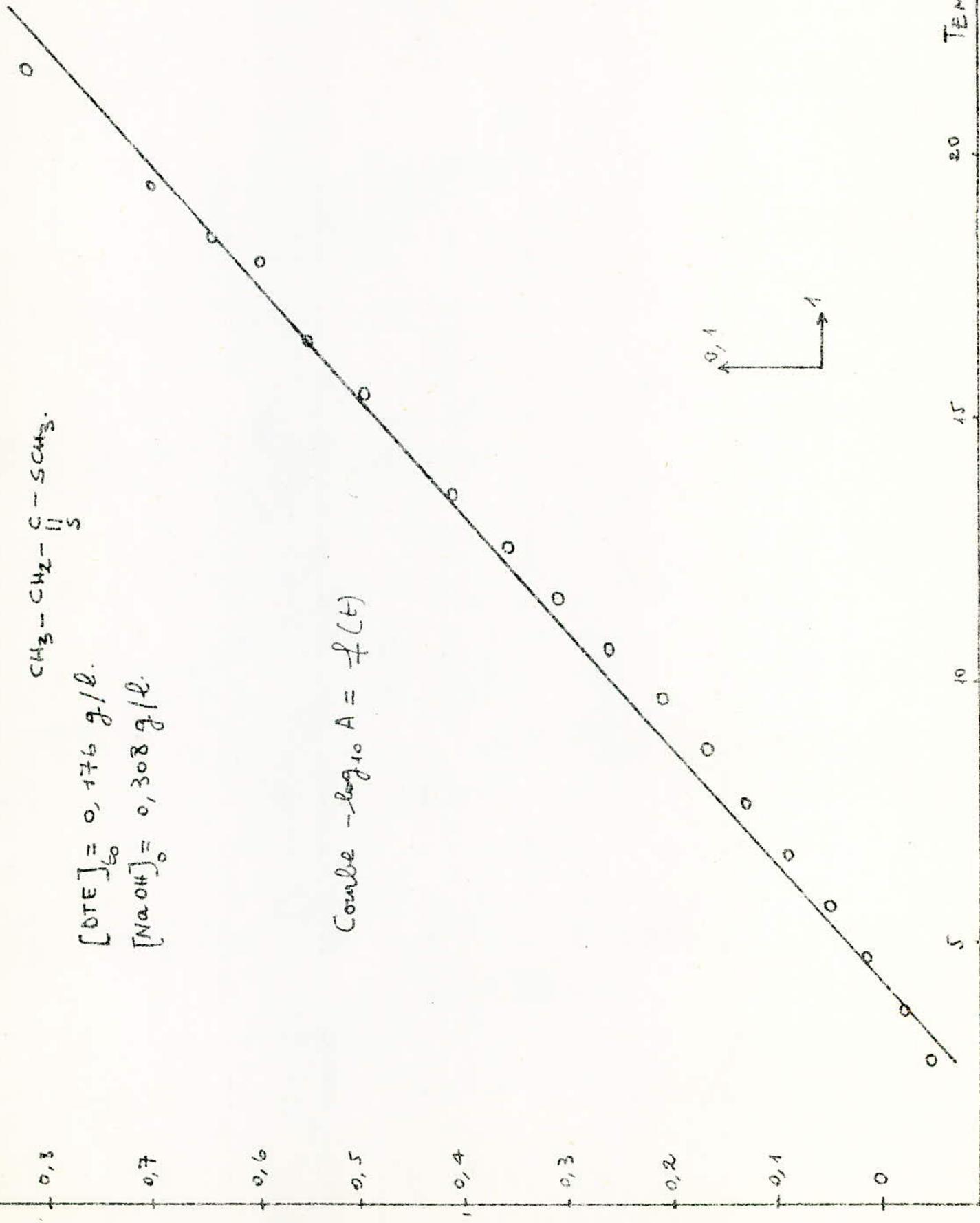




$$[\text{OTE}]_{t_0} = 0,176 \text{ g/l.}$$

$$[\text{NaOH}]_0 = 0,308 \text{ g/l.}$$

Courbe  $-\log_{10} A = f(t)$



V.2. Calculs relatifs au  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCSSCH}_3$ 

## V.2.1. Première expérience:

$$((\text{CH}_3)_2\text{CHCSSCH}_3)_{t_0} = 0,0289 \text{ g/l}$$

$$(\text{NaOH})_0 = 1,57 \text{ g/l}$$

Le tableau des mesures est donné à la page 35 et la courbe à la page 36.

$$a = 0,026$$

$$b = -0,0159$$

$$k_2 = 1,5587 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

## V.2.2. Deuxième expérience:

$$((\text{CH}_3)_2\text{CHCSSCH}_3)_{t_0} = 0,0173 \text{ g/l}$$

$$(\text{NaOH})_0 = 1,57 \text{ g/l}$$

$$a = 0,037$$

$$b = -0,0156$$

$$k_2 = 2,2033 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Les mesures sont données dans le tableau 8 et la courbe à la page 38.

V.3. Cas du  $\text{CH}_3\text{CSSCH}_3$ 

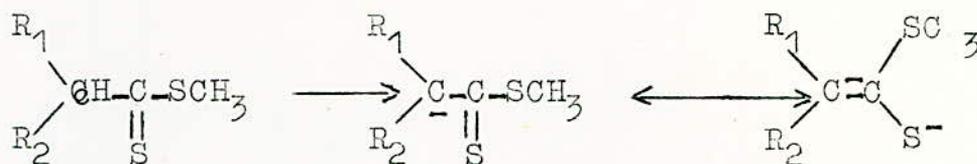
Nous avons effectué deux expériences à différentes concentrations pour le dithioester.

Nous n'avons pas pu déterminer l'ordre de la réaction par manque de temps (le nombre d'expériences faites étant égal à deux)

Nous n'avons pas obtenu de droites pour ces deux expériences, ce qui justifie le fait qu'on ait pas une réaction du premier ordre.

VI. CONCLUSION: la réaction étudiée pour les 2 d thioesters  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CSSCH}_3$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{CSSCH}_3$ ) obéit à une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre par rapport au dithioester.

Elle correspond à l'arrachement d'un proton en alfa du carbonyle avec formation d'un anion stabilisé par résonance, selon le schéma :

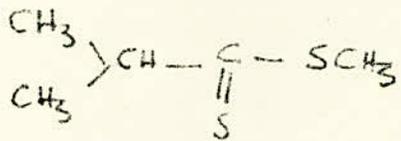


La disparition assez rapide de la liaison  $\text{C}=\text{S}$ , nous permet de conclure que la réaction est rapide .

TEMPS (EN MINUTES)	ABSORBANCE (A)	$-\log_{10} A$
2,63	1,33	-0,124
4,55	1,1	-0,041
6,48	0,95	0,023
8,4	0,84	0,076
10,33	0,75	0,125
12,25	0,67	0,174
14,18	0,58	0,237
16,1	0,54	0,268
18,03	0,49	0,31
23,8	0,34	0,469
29,56	0,24	0,62

TABLEAU 8

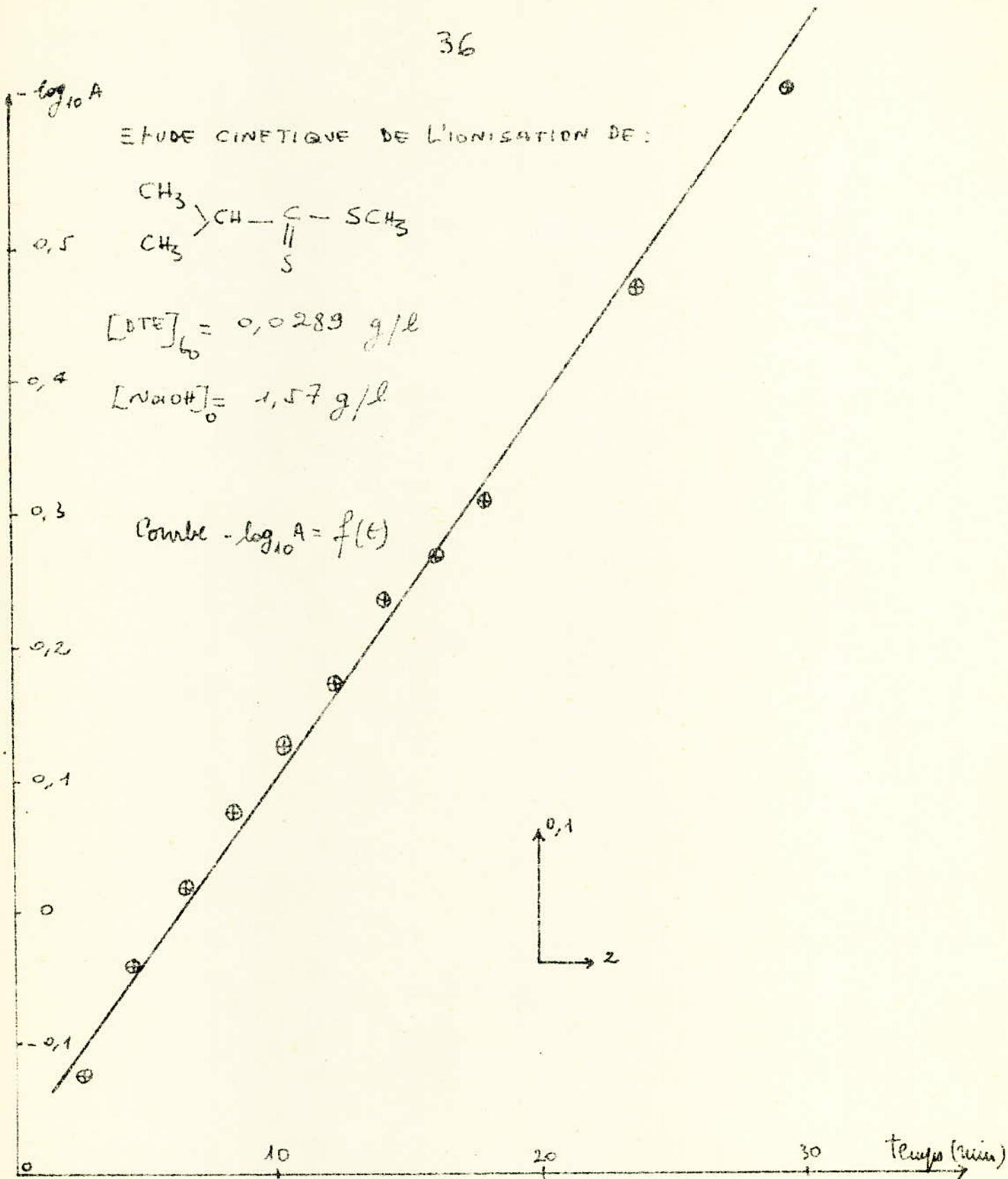
ETUDE CINÉTIQUE DE L'IONISATION DE :



$$[\text{DTE}]_0 = 0,0289 \text{ g/l}$$

$$[\text{NaOH}]_0 = 1,57 \text{ g/l}$$

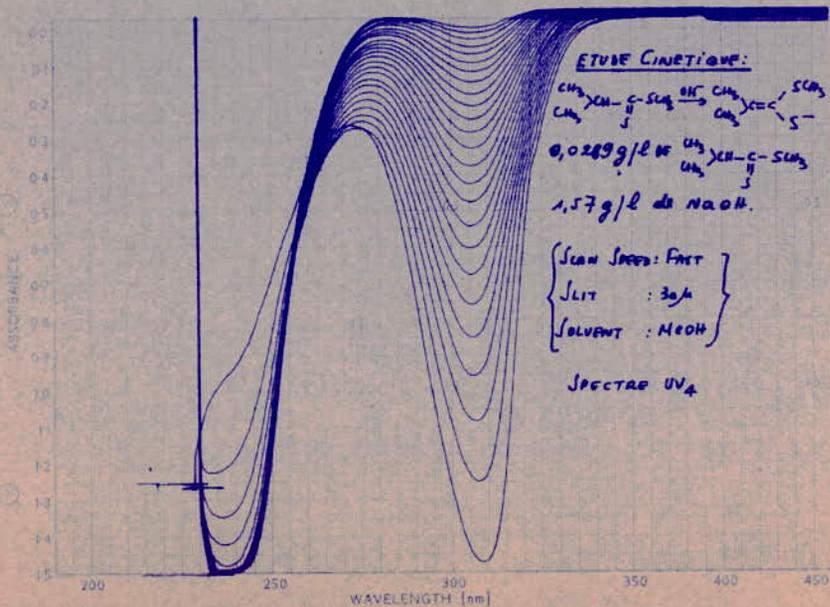
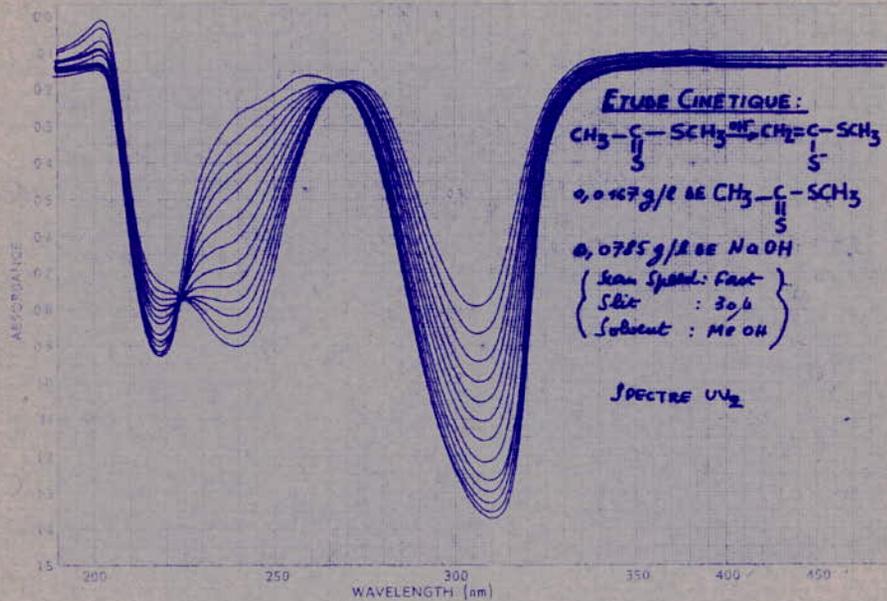
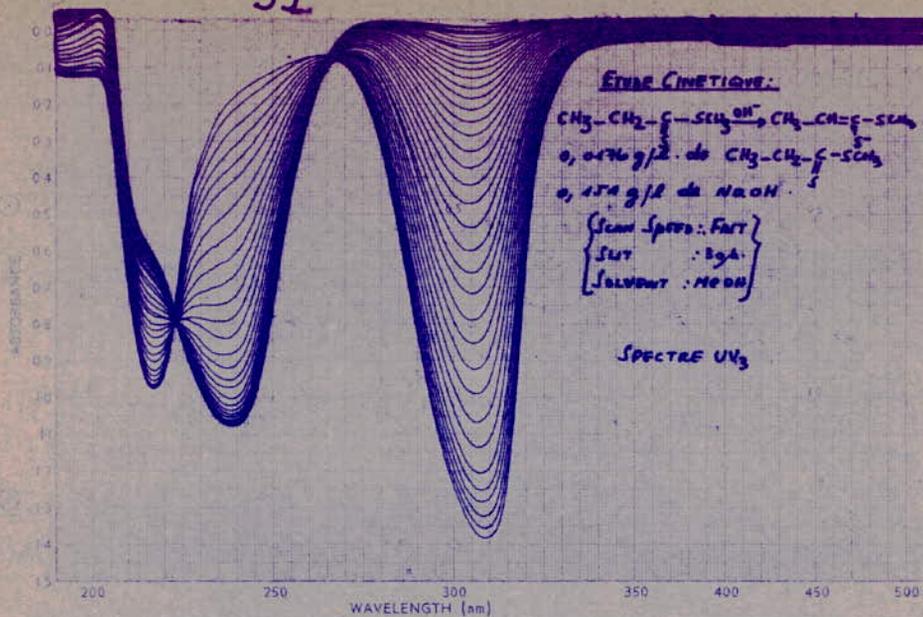
Compte  $-\log_{10} A = f(t)$



TEMPS (minutes)	Absorbance A	$-\log_{10} A$
3,6	0,64	0,194
5,81	0,515	0,288
8,03	0,435	0,362
10,25	0,37	0,432
12,46	0,325	0,488
14,68	0,28	0,553
16,9	0,245	0,611
19,11	0,2	0,7
21,33	0,16	0,796
23,55	0,125	0,904
25,76	0,11	0,959

TABLEAU 9.



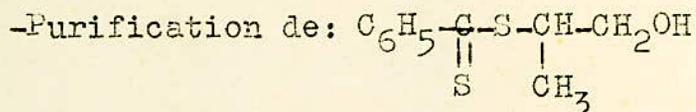


## TROISIEME PARTIE

## SYNTHESE DES DITHIOESTERS BETA-HYDROXYLES

## I. INTRODUCTION

## II. SYNTHESE ET PURIFICATION DES PRODUITS



## III. ETUDE SPECTRALE DU PRODUIT

## III.1. Etude en RMN

## III.1.1. Etude generale du spectre RMN.

a-Spectre  $R_1$ b-Spectre  $R_2$ 

III.1.2. Etude détaillé du spectre  $R_2$  et de la courbe integrale.

a-Courbe integrale

b-Etude du systeme ABX

-Irradiation du -CH-.

-Etalement de la zone (3,1 à 4,4 ppm)

## III.2. Etude en I-R

## III.3. Etude en spectrographie de masse

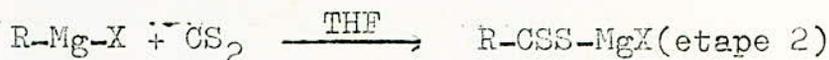
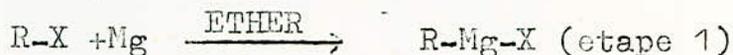
## CONCLUSION

## BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUZIEME ET DE LA TROISIEME PARTIE

I. INTRODUCTION:

En fin de stage il a été procédé a la synthese d'alcools du type  $\text{RCSSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Pour leur preparation nous avons suivi les deux premieres etapes de la synthese des dithioesters :



A l'etape 2, on fait reagir sur le produit de la reaction ( $\text{RCSSMgX}$ ), soit de l'oxyde d'ethylene soit de l'oxyde de propylene

Après un temps de reaction d'environ quatre heures , on hydrolyse le produit résultant de la synthese avec de l'eau acidulée, le produit cherché est alors extrait à l'ether.

Si on tient compte du nombre des reactifs qui ont ete mis en presence , on se rendra compte qu'il n'est pas tres simple d'isoler l'alcool ainsi préparé

Les produits qui ont été mélangés successivement, sont en dehors des solvants;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  (ou  $\text{CH}_3\text{I}$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ );  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  (ou  $\text{CH}_3\text{CHOCH}_2$ )

Chaque étape de la synthese n'etant pas rentable à 100%, il va subsister toujours, une certaine quantité de réactif qui pourrait reagir avec les reactifs suivants (il se formera par exemple  $\text{CH}_3\text{MgI}$  et il subsistera toujours un peu de  $\text{CH}_3\text{I}$ )

Nous avons tenté de cette façon trois syntheses.

Pour faciliter l'identification du produit par spectrometrie de résonance magnétique nucléaire, nous avons commencé par la synthese du composé le plus simple à savoir  $\text{CH}_3\text{CSSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Ensuite nous avons essayé de synthétiser  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CSSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Pour la premiere synthese (celle de  $\text{CH}_3\text{CSSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )

nous devrions obtenir successivement les produits suivants :



Dans la dernière molécule nous avons grossièrement quatre groupes de protons différents.

Ce qui nous intéressait en premier lieu <sup>était</sup> le groupement -OH. On a essayé de mettre en évidence ce groupement par action de l'acide trifluoracétique ( $\text{CF}_3\text{-COOH}$ ) sur l'échantillon à analyser en RMN.

Les groupements -OH sont associés entre-eux par liaison hydrogène. Ces liaisons ont pour effet de déblindier les protons par diminution de la densité électronique autour du proton (effet paramagnétique). Comme les liaisons sont fonctions de plusieurs facteurs : température, dilution, solvant, il est facile de prévoir a priori quel sera le déplacement chimique de l'-OH d'un alcool.

Dans notre cas, selon leur concentration, les groupements -OH vont donner un signal qui a souvent l'aspect d'un arrondi et qui va se mélanger aux signaux des autres protons de la molécule.

Par addition de l'acide trifluoracétique, on dilue la solution du tube échantillon et on bloque ainsi le groupement -OH.

Ce dernier changera de position et s'isolera des autres pics.

On a pu ainsi mettre en évidence l'-OH.

Pour la mise en évidence des autres protons nous avons procédé à des opérations de découplage de spin, avec le montage à double résonance

L'opération de découplage de spin nous permet aussi de juger la pureté de l'échantillon. En effet en irradiant un proton (ou un groupe de protons) quel qu'il soit de la molécule

nous provoquons une modification et un déplacement des signaux des protons environnants; si on a un corps étranger dans l'échantillon, les signaux de ses protons ne seront pas affectés et on pourra ainsi éliminer certains pics.

Enfin la courbe intégrale nous fournit une indication supplémentaire sur la pureté du produit.

## II. SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES PRODUITS :

Les rendements très faibles de la réaction, en alcool, ne nous permettent pas d'énoncer un mode opératoire. Sa mise au point nécessitera une étude plus approfondie des réactions mise en jeu.

Le seul produit isolé est ~~probablement~~ le dithiobenzoate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle (voir sa structure sur le spectre  $R_1$ ), toutefois la structure dithiobenzoate d'hydroxy-2 propyle ( $C_6H_5CSSCHOHCH_3$ ) n'est pas à rejeter définitivement

Ce produit a été obtenu par action de l'oxyde de propylène sur  $C_6H_5CSSMgBr$

Les autres produits n'ont pas été isolés à l'état pur. L'appareil de choix qui s'offre à nous pour ce genre de travail et qui est le chromatographe en phase vapeur, nécessite une étude préalable de tous les paramètres: nature du remplissage, température de la colonne, température de l'injecteur, pression du gaz vecteur. Le temps ne nous a pas permis de faire l'étude complète.

-Purification de  $C_6H_5CSSO(CH_3)CH_2OH$ :

Ce produit a été purifié par chromatographie sur alumine (celle-ci a été légèrement désactivée par l'eau)

Le produit de la synthèse a été dissout dans du benzène et versé sur la colonne.

L'éluant est constitué d'ether de pétrole mélangé à des proportions croissantes de  $C_6H_6$  (90% d'ether de pétrole + 10% de  $C_6H_6$ ; 80% d'ether de pétrole + 20% de  $C_6H_6$  etc.....).

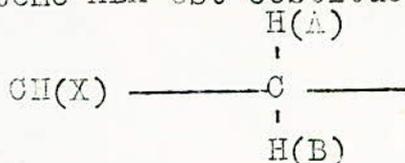
Le produit intéressant passe en fin de chromatographie. Après évaporation du solvant nous avons effectué des études spectrales sur le produit obtenu dans le but de déterminer sa structure.

### III. ETUDE SPECTRALE DU PRODUIT

#### III.1. Etude en RMN

Si on élimine les protons du noyau phényl, il nous reste des protons qui donnent un système  $ABXC_3$  qu'on peut réduire à un système ABX.

Le système ABX est constitué des protons suivants:



(voir la formule détaillée du produit sur le spectre  $R_1$  en fin de la première partie)

#### III.1.1. Etude générale des spectres RMN

##### a-Spectre $R_1$ :

Le solvant est le  $CCl_4$

On observe en gros cinq massifs et un pic net. L'attribution de ces massifs est donnée dans le tableau 10. La courbe intégrale confirme ces attributions.

Situation du massif (ppm)	Attribution
(7,8 - 8,2) ppm	H(a)
(7 - 7,7) ppm	H(b)
(3,85 - 4,4) ppm	H(x)
(3,25 - 3,7) ppm	H(A) et H(A')
( <del>3 - 3,25</del> ) ppm 2,85	H(g)
(1,25 - 1,35) ppm	H(c)

TABLEAU 10

b-Spectre  $R_2$ 

Le deutériochloroforme est le solvant, et le TMS a été toujours utilisé comme référence.

L'hydrogène g du groupement -OH apparaît plus nettement sur le spectre si on utilise le  $CDCl_3$  comme solvant. L'-OH sort à 2,65 ppm. Par ailleurs  $CDCl_3$  permet d'isoler l'-OH des autres pics (comparer  $R_1$  et  $R_2$ ).

Par ailleurs  $CDCl_3$  fait apparaître plus nettement le doublet des deux quadruplets du système AB. (voir  $R_1$  et  $R_2$ )

III.1.2. Etude détaillée du spectre  $R_2$  et de la courbe intégrale:

## a-Courbe intégrale:

Si on attribue au premier massif (7,8 ppm - 8,2 ppm) les deux hydrogènes ortho H(a) du radical phényle, nous aurons:

4,5 cm pour 2 hydrogènes, soit :

$$\frac{4,5}{2} = 2,25 \text{ cm pour un hydrogène.}$$

Le deuxième multiplet doit correspondre à (3 . 2,25) cm = 6,75 cm puisque on a un hydrogène para et deux hydrogènes méta (trois hydrogènes b en tout). La mesure nous donne exactement 6,75 cm, donc il s'agit bien des trois protons considérés.

Le multiplet entre 3,85 et 4,4 ppm doit correspondre à un seul proton (proton X), la mesure nous donne 2,2 cm.

Les deux quadruplets qui ne sont pas faciles à mettre en évidence avec l'échelle utilisée, et qui apparaissent entre 3,1 et 3,85 ppm doivent correspondre aux deux hydrogènes A et B. La courbe intégrale confirme cette attribution (4,6 cm).

Le pic à 2,65 ppm correspond à l'hydrogène g du groupement -OH (2,35 cm); et entre 1,25 et 1,55 ppm on doit avoir (2,25 . 3) cm = 6,75 cm, hauteur relative aux trois hydrogènes

## b-Etude détaillée du système ABX:

La zone compliquée du spectre est celle qui apparaît entre 3 et 4,5 ppm

Pour résoudre le système qui donne ce massif, nous avons effectué les opérations suivantes:

-Irradiation du  $-CH-$  (decouplage de spin, voir spectre  $R_3$ ):

On a irradié au niveau du multiplet qu'on a supposé correspondre à l'hydrogène X du système ABX. Ce multiplet est situé entre 3,85 et 4,4 ppm.

En réalisant cette opération, on supprime tout couplage du proton X avec les hydrogènes environnants (A, C, B):

Le  $-CH_3$  (protons C) donne un singulet

Le  $-CH_2-$  (protons A et B) donne un singulet

En absence de tout couplage

L'irradiation est indiquée par  $\emptyset H$

Les deux singulets sont indiqués par les lettres (A) et (B) (on observe en plus d'autres pics qui résultent des réglages de la ligne de base)

Par ailleurs l'irradiation confirme le fait que le proton X est couplé avec les protons C et les protons AB.

-Étalement de la zone comprise entre 3,1 et 4,4 ppm (voir le spectre  $R_4$ ):

Pour mieux mettre en évidence les deux quadruplets du système AB, nous avons étalé cette zone sur 100 hertz

Les sommets 2-5-6-8 sont ceux du premier quadruplet et les sommets 1-3-4-7 ceux du second quadruplet

L'étude de l'ensemble de ces spectres, nous permet de dresser le tableau 11, relatif aux déplacements chimiques

et aux constantes de couplage .

### III.2. Etude en infra-rouge:

Le spectre infra-rouge du produit a confirmé la présence du groupement -OH.

Il donne une bande large située aux environs de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre est donné en fin de première partie (IR<sub>3</sub>)

### III.3. Etude en spectrographie de masse:

Le produit a été étudié en spectrographie de masse

L'appareil utilisé est un AEI type "MS 10 Spectrometer".

Le domaine de masse qui a été fixé varie de 1 à 200 (impossibilité d'avoir le pic moléculaire à 212)

La vitesse d'enregistrement est égale à 1000. Le voltage d'accélération est de 5 kilo-volts et le voltage d'ionisation est égal à 70 eV.

L'échantillon est introduit suivant la technique d'introduction indirecte, et la température est égale à  $100^{\circ}\text{C}$  environ.

Le spectre de masse donné par l'appareil est difficile à interpréter. Néanmoins nous sommes parvenus à localiser certains fragments qui sont donnés dans le tableau 12.

Le spectre de masse  $\text{SM}_1$  a été transformé en bargraphe ( $\text{SM}_2$ )

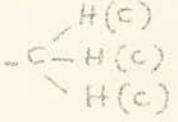
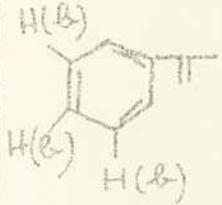
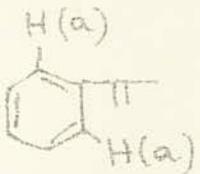
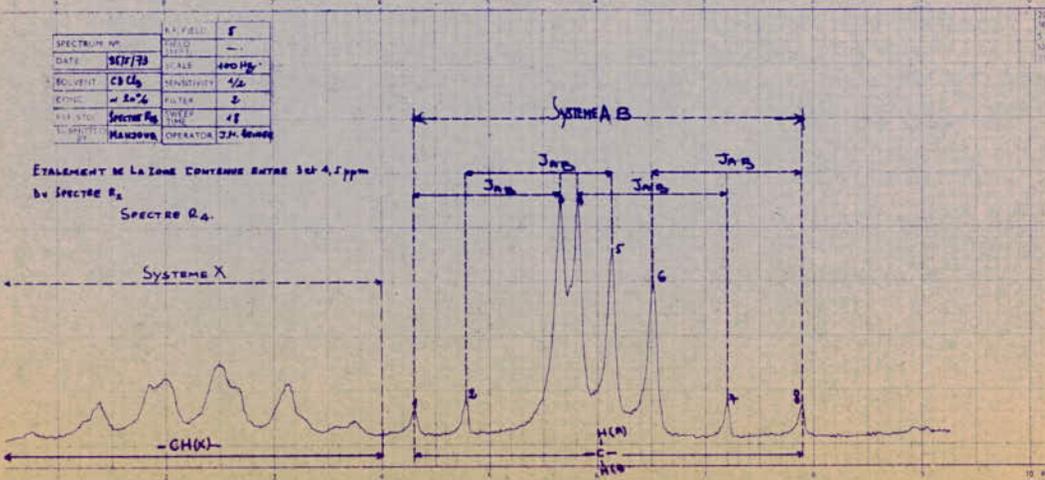
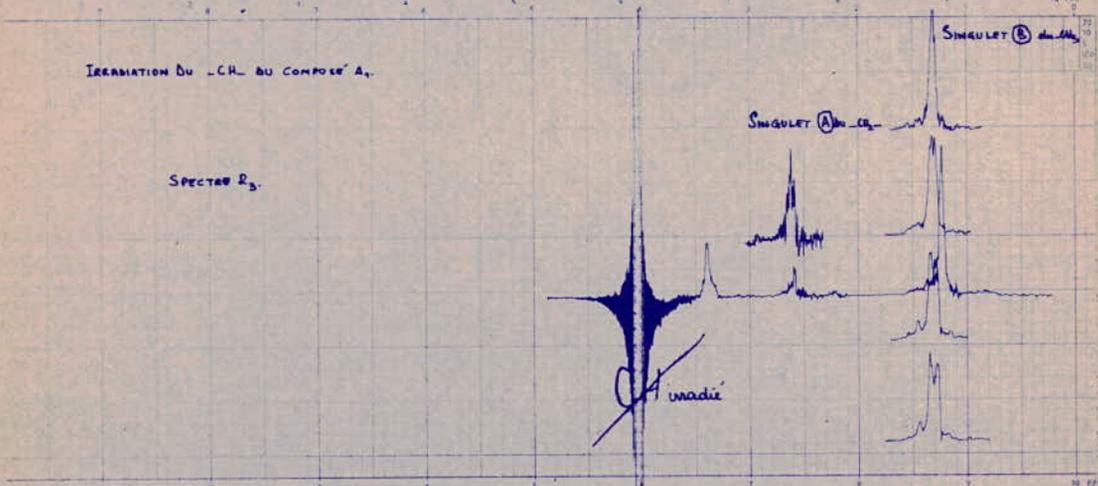
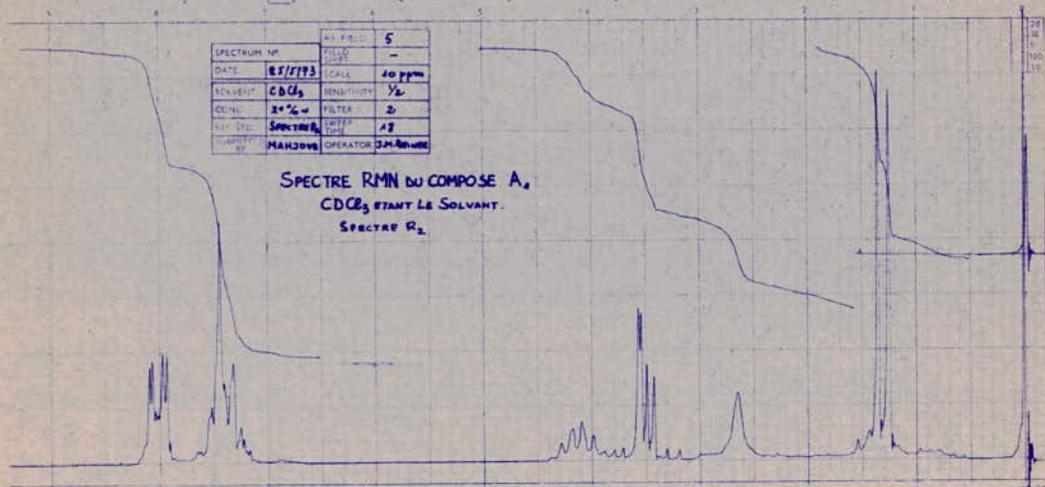
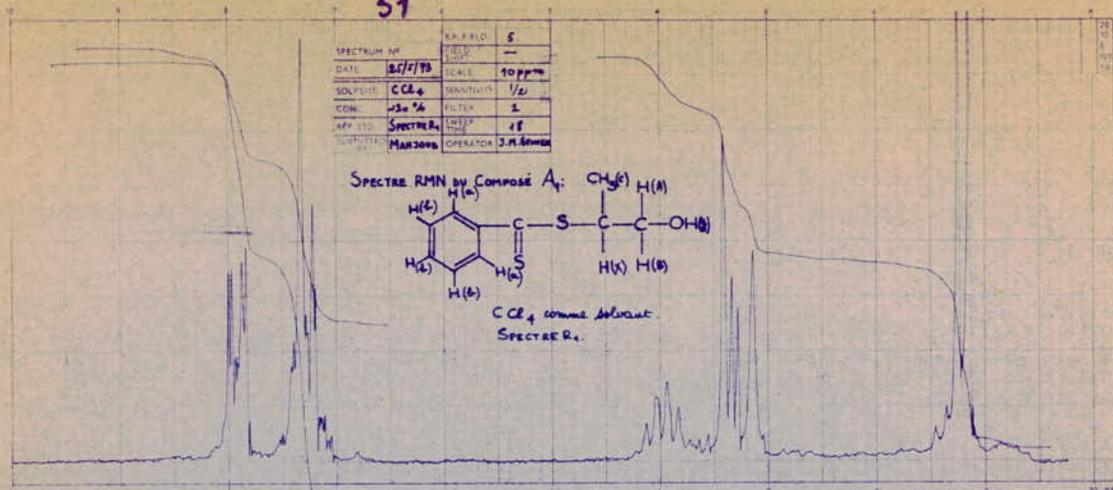
PROTON	DEPLACEMENT CHIMIQUE	CONSTANTE DE COUPLAGE
	1,3 ppm (doublet)	$J = 1,1 \text{ cps}$
-OH (g)	2,67 ppm (singulet)	
	3,5 ppm (deux quadruplets)	$J = 2,3 \text{ cps}$
	7,4 ppm (multiplet)	
	8 ppm (multiplet)	

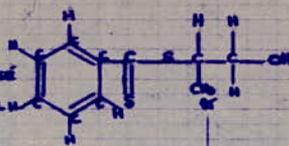
TABLEAU 11

Fragment	$\frac{m}{z}$
$C_6H_5^+$	77
$OH^+$	17
$^+S - \underset{\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2\text{OH}$	99
$\left[ \underset{\text{S}}{\underset{  }{\text{C}}} - \text{SCH} - \text{CH}_2\text{OH} \right]^+$	110
$C_6H_5 - \underset{\text{S}}{\underset{  }{\text{C}}} - S^+$	121
$C_6H_5 - CS_2$	133

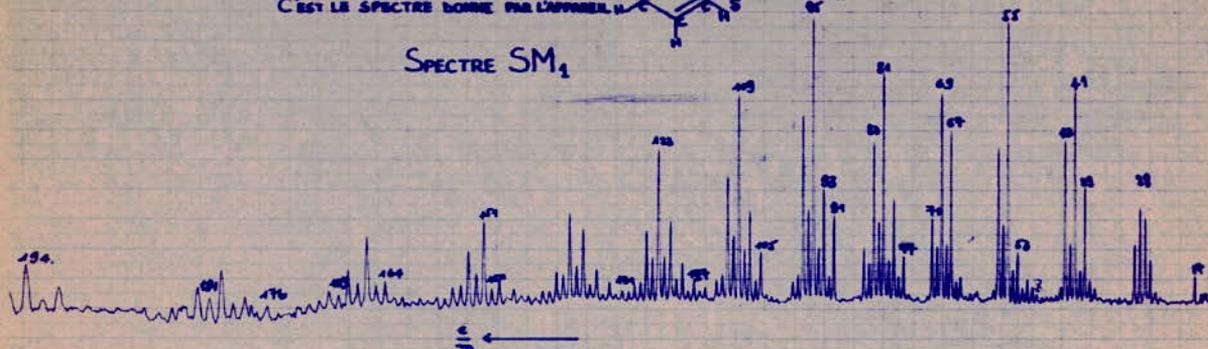
TABLEAU 12.



SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ  
C'EST LE SPECTRE DONNÉ PAR L'APPAREIL

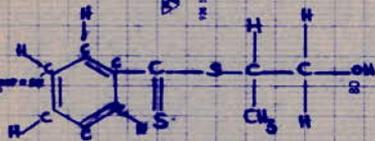


SPECTRE SM<sub>1</sub>



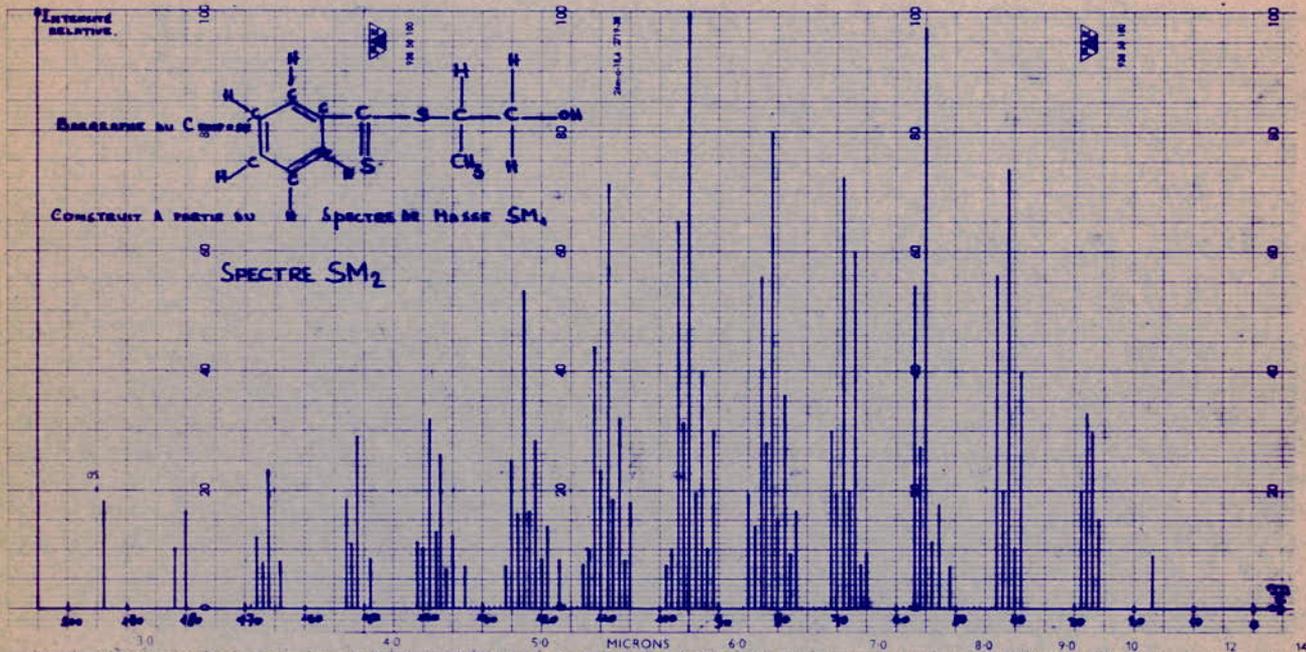
INTENSITÉ RELATIVE

BOULBORGNE DU COMPOSÉ

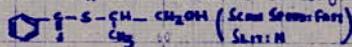


CONSTRUIT À PARTIR DU SPECTRE DE MASSE SM<sub>1</sub>

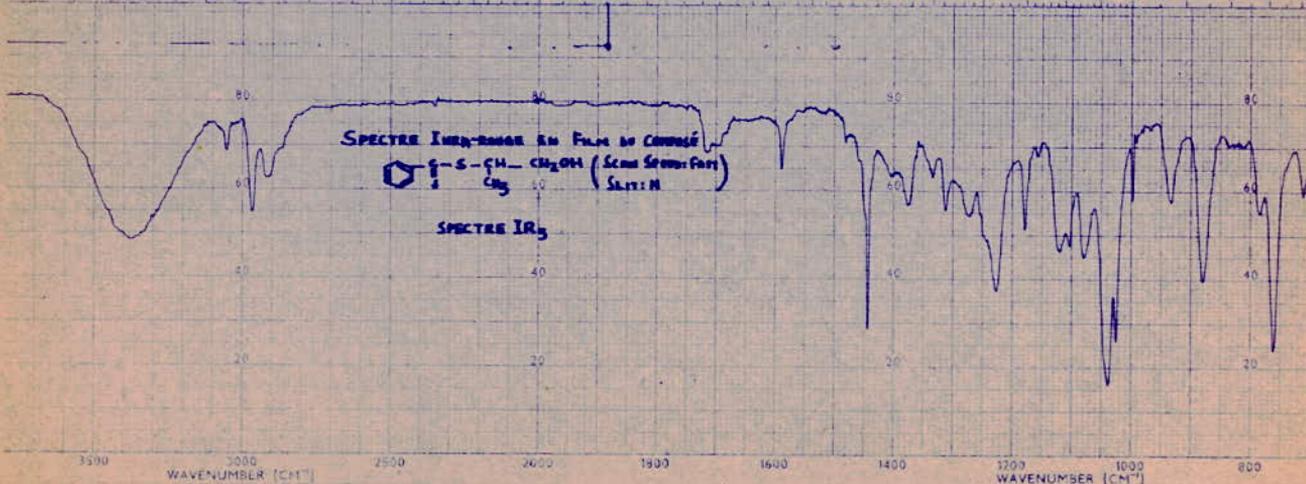
SPECTRE SM<sub>2</sub>



SPECTRE INFRAROUGE EN FILM DU COMPOSÉ  
(SANS SÉCHAGE)



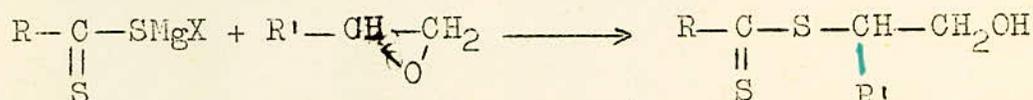
SPECTRE IR<sub>3</sub>



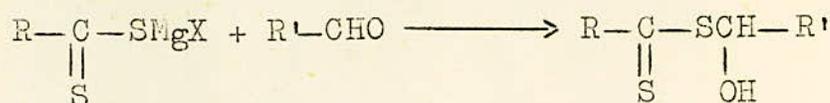
CONCLUSION DE LA TOISIEME PARTIE ;

La méthode de synthèse utilisée ne nous a permis que dans un cas d'obtenir avec un rendement appréciable les alcools  $\text{RCSS-CH(R')-CH}_2\text{OH}$  attendus. Une mise au point plus précise de cette

méthode pourra certainement permettre leur préparation

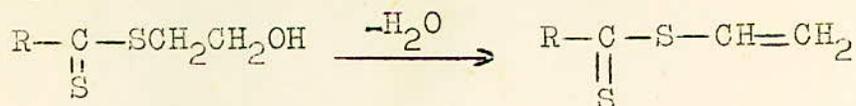


D'autres essais ont été tentés, en particulier la condensation des dithiomagnésiens sur les aldéhydes:

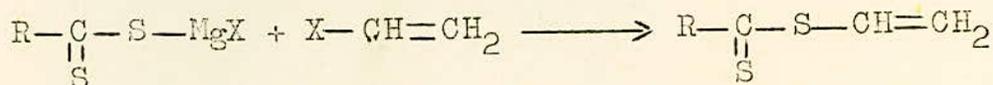


Mais les résultats ont été décevants.

Le but de cette étude était finalement de passer aux dithioesters vinyliques du type  $\text{R}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$  par déshydratation des alcools précédents



D'autres méthodes pourront être envisagées dans la poursuite éventuelle de cette étude, par exemple:



En effet de tels dithioesters vinyliques peuvent faire l'objet d'études de polymérisation.

## BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME ET DE LA TROISIEME PARTIE

- R.M. SILVERSTEIN et G.C. BASSLER , Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley, 1967.

-L.J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Organic Molecules, John Wiley, 2nd ed., New York, 1958.

-H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI and D.H. WILLIAMS, Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds, Holden-Day, Inc., San-Francisco, 1964.



