

REACTIVITE DES ORGANOSTANNIQUES ALLYLIQUES VIS-A-VIS DES DERIVES HALOGENES: ASPECTS SYNTHETIQUES ET MECANISME*

JEAN GRIGNON, CHRISTIAN SERVENS et MICHEL PEREYRE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 - Talence (France)

(Reçu le 14 mars 1975)

Summary

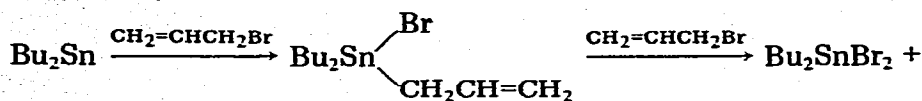
Allylic organotin compounds react with numerous organic halides by a substitution pathway with complete allylic shift. The radical chain mechanism proposed is supported by the reactivity sequences of halides, the stereochemistry, the influence of radical initiators or inhibitors, rearrangement, polar effects and the side products.

Résumé

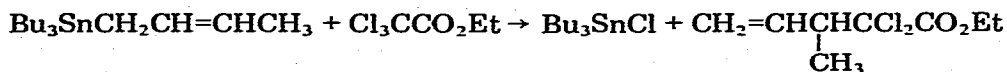
Les dérivés organostanniques allyliques réagissent avec divers halogénures organiques en donnant lieu à une substitution accompagnée de transposition allylique totale. Un mécanisme radicalaire en chaîne rend compte de l'ensemble des résultats expérimentaux: séquences de réactivité de différents types d'halogénures, stéréochimie, influence d'initiateurs et d'inhibiteurs radicalaires, transpositions, effets polaires et présence de produits secondaires.

Un certain nombre de résultats ont montré que la liaison étain—allyle présente une forte polarisabilité et une énergie relativement faible, de l'ordre de 37 kcal/mole [3]. Cette valeur, proche de celle de la liaison étain—hydrogène, (environ 35 kcal/mole [4]), laisse prévoir une réactivité importante. Néanmoins, peu de travaux ont été consacrés à la chimie des organostanniques allyliques et en particulier aux réactions de substitution; au début de notre travail, la littérature signalait essentiellement l'halogénéation [5,6], l'hydrohalogénéation [7] et la mercuration [8] qui mettent en jeu la rupture du lien métal—allyle. Un seul résultat, relatif à l'action du dibutylétain sur le bromure d'allyle, correspondait à une substitution d'halogénure organique par un organostannique allylique intermédiaire [9]:

* Ce travail a fait l'objet de notes préliminaires [1,2].



Nous avons alors entrepris d'étudier en détail le comportement des organostanniques allyliques vis-à-vis de divers halogénures organiques en nous attachant spécialement aux aspects synthétiques et mécanistiques. Les premiers essais que nous avons réalisés ont démontré l'intervention d'une réaction de substitution accompagnée de transposition allylique [1]; par exemple:



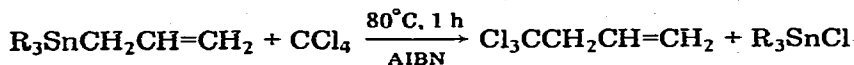
Après avoir envisagé quelques autres cas, nous avons recherché le mécanisme de ce type de substitution et conclu à un processus radicalaire en chaîne [2]; à peu près simultanément, des auteurs japonais ont annoncé des conclusions similaires dans une communication préliminaire [10].

I. Aspects synthétiques

Quelques-uns des résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

En outre, nous avons réalisé un certain nombre d'essais qualitatifs afin de préciser l'importance de la nature des réactifs.

(1). L'influence de la nature du groupe R des organostanniques allyliques peut être appréciée à partir du tétrachlorure de carbone, en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN).



Bien que les vitesses de réaction n'aient pas été mesurées et qu'aucune expérience compétitive n'ait été réalisée, l'avancement de la réaction peut être évalué par des essais en tube RMN dans des conditions identiques: 95% pour R = Me; 85% pour R = n-Bu; 70% pour R = Ph. Cette séquence est confirmée par plusieurs autres déterminations.

(2). La comparaison des résultats du Tableau 1 pour les dérivés allyliques et crotyliques semble montrer que ces derniers sont moins actifs; nous avons confirmé cette impression au départ du tétrachlorure de carbone à 80°C en présence d'AIBN: $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, avancement de la réaction (RMN) après 15 min, 50%; après 1 h, 85%; $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, avancement de la réaction (RMN) après 15 min, 0%; après 4 h: 20%; ou encore sous irradiation ultraviolette: après 2 h, 90% pour l'allyltributylétain contre 55% pour le crotyltributylétain.

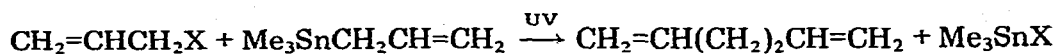
(3). L'influence de la nature du groupement organique de l'halogénure a été évaluée en réalisant des expériences compétitives avec l'allyltributylétain sous irradiation ultraviolette: bromure de n-propyle et d'isopropyle d'une part, bromure de n-propyle et de tertio-butyle d'autre part. On en tire les réactivités

relatives suivantes: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $k_{\text{rel}} = 1$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, $k_{\text{rel}} = 2.1$; $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, $k_{\text{rel}} = 8.6$.

(4). L'influence de la nature de l'halogène a été appréciée de différentes manières:

(a) en comparant la réactivité de CCl_4 et de BrCCl_3 vis-à-vis de l'allyltriméthylétain à 80°C en présence d'AIBN: la réaction est nettement plus rapide pour BrCCl_3 .


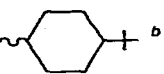
(b) en suivant par RMN la réaction:



Pour X = Cl, Br et I, l'avancement de la réaction au bout de 12 h est respectivement de 5, 15 et 50%. Remarquons cependant que ces valeurs sont rela-

TABLEAU 1

SUBSTITUTION DE DERIVES HALOGENES PAR LES ORGANOSTANNIQUES ALLYLIQUES

Essai	Organostannique	Halogénure	Condi- tions ($^\circ\text{C}/\text{h}$)	Produit	Rende- ment (%)
1	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Et}$	200/4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	52 (distillé)
2	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Cl_3CCHO^a	200/15	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CCL}_2\text{CHO}$	13 (distillé) ^a
3	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Br_3CCHO^a	100/17	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CBr}_2\text{CHO}$	10 (RMN, CPV) ^a
4	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$	200/4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CHClCO}_2\text{Et}$	36 (RMN)
5	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	200/6	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	30 (RMN)
6	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CHBrCO}_2\text{Me}$	100/10	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$	70 (distillé)
7	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CCl_4	80/24	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CCl}_3$	70 (distillé)
8	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	HCCl_3	-15; UV	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CHCl}_2$	41 (RMN)
9	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	-12; UV	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	32 (distillé)
10	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	-24; UV	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	60 (RMN)
11	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	PhCH_2Br	-20; UV	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	43 (CPV)
12	$\text{Bu}_2\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		-12; UV	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ 	46 (distillé)
13	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Et}$	200/4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CCL}_2\text{CO}_2\text{Et}$	50 (distillé)
14	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	Cl_3CCHO^a	200/5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CCL}_2\text{CHO}$	70 (distillé)
15	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	Br_3CCHO^a	150/3	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CBr}_2\text{CHO}$	33 (RMN, CPV) ^a
16	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$	200/4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CHClCO}_2\text{Et}$	22 (RMN, CPV)
17	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	200/15	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	0 (RMN, CPV)
18	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CHBrCO}_2\text{Me}$	150/40	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$	30 (RMN, CPV)
19	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	CCl_4	-136; UV	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CCl}_3$	55 (distillé)
20	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHPh}$	Cl_3CCHO	200/5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{Ph})\text{CCL}_2\text{CHO}$	80 (CPV)

^aDans des conditions expérimentales plus douces, ces aldéhydes conduisent à des produits d'addition qui pourraient éventuellement être des intermédiaires pour l'obtention des produits de substitution [1]. Pour chacun de ces essais, les rendements en halogénures organiques sont beaucoup plus élevés, ce qui pourrait être dû soit à une dégradation thermique des produits, soit à l'intervention de polysubstitutions. ^b Il s'agit de mélanges d'isomères dont les stéréochimies n'ont pas été précisées.

tivement faibles, compte-tenu de la grande réactivité habituelle des halogénures allyliques.

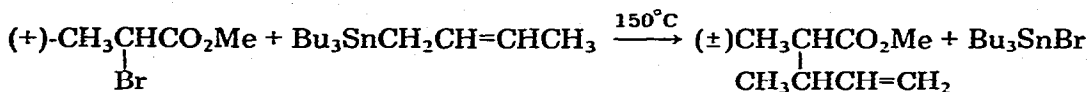
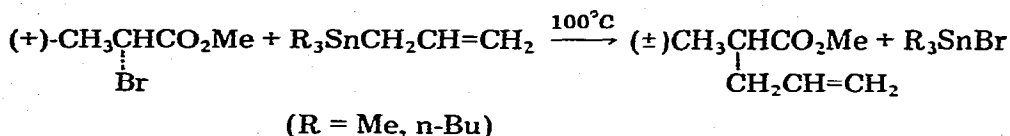
II. Mécanisme

Nous allons décrire ici l'ensemble des éléments qui nous ont amenés à envisager un mécanisme radicalaire en chaîne.

(1). Résultats

Stereochimie

Le *R*-(+)- α -bromopropionate de méthyle a été soumis respectivement à l'action de l'allyltributylétain, de l'allyltriméthylétain et du crotyltributylétain: dans chaque cas, les produits de substitution se sont avérés être des racémiques.



Nous avons vérifié que l'halogénure de départ ne subit pas de racémisation importante dans les conditions réactionnelles (notamment en présence de R_3SnBr).

Influence des initiateurs et inhibiteurs radicalaires

La présence d'AIBN (3 à 4% en mole) accélère fortement la substitution; nous avons réalisé une série d'essais parallèles en comparant, par RMN, l'avancement de la réaction en présence ou en l'absence de cet initiateur (Tableau 2).

De même, l'irradiation ultraviolette a une influence très positive sur la vitesse de réaction. Ainsi, l' α -bromopropionate de méthyle et l'allyltributylétain donnent un rendement de substitution de 70% après 2 h d'irradiation UV (température 55°C); de même, le crotyltributylétain et le tétrachlorure de carbone conduisent à 55% de réaction après 2 h d'irradiation. Il est intéressant de signaler que le spectre UV des organostanniques allyliques indique la présence d'une "queue de bande" non négligeable dans le domaine de transparence du pyrex: ainsi à 300 nm, une solution 0.1 M d'allyltributylétain dans l'hexane présente un coefficient d'extinction moléculaire $\epsilon = 4$.

D'un autre côté, nous avons constaté que l'addition de l'inhibiteur radicalaire "galvinoxyle" [11] bloque complètement et immédiatement la réaction de l'allyltributylétain avec l' α -bromopropionate de méthyle.

Des résultats comparables ont été obtenus, à peu près simultanément, par un autre groupe de chercheurs [10] qui utilisaient le peroxyde de benzoyle comme initiateur et la paraquinone comme inhibiteur radicalaire.

Transpositions

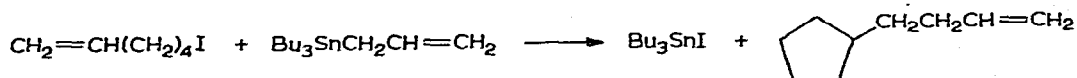
L'allyltributylétain a été mis à réagir avec l'iodo-6 hexène-1 pendant 70 h

TABEAU 2
INFLUENCE DE L'AIBN. INITIATEUR DE REACTIONS RADICALAIRES

Organostannique	Halogénure	Durée de réaction à 80°C (h)	Avancement de réaction (%)	
			avec AIBN	sans AIBN
Bu ₃ SnCH ₂ CH=CH ₂	CH ₃ CHBrCO ₂ CH ₃	2	80	30
Bu ₃ SnCH ₂ CH=CH ₂	CCl ₄	¼	50	0
		1	85	1
		3	100	10
Bu ₃ SnCH ₂ CH=CHCH ₃	CCl ₄	¼	0	0
		4	20	0
		20	50 ^a	0

^aQuatre additions successives d'AIBN aux temps 0, 4, 8 et 12 h.

à 190°C. L'analyse des produits de réaction (Rdt. 32%), par comparaison avec des échantillons authentiques, révèle qu'à côté de faibles quantités de nonadiène-1,8 et d'allylcyclohexane, le produit principal est le cyclopentyl-4 butène-1:

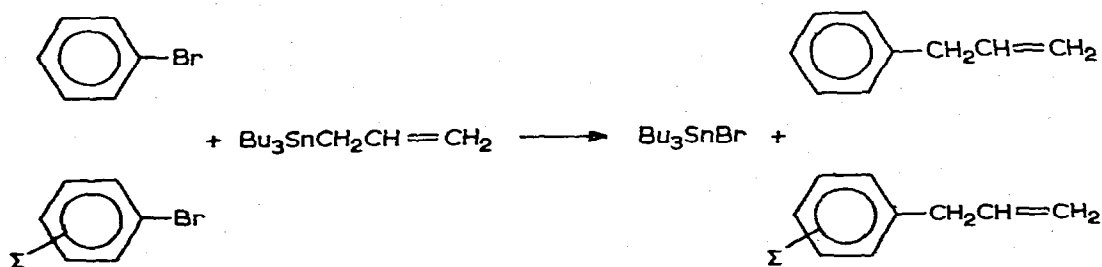


Dans les mêmes conditions, au départ du bromométhylcyclopentane, on obtient le même produit de substitution (Rdt. 30%), sans nonadiène-1,8 ni allylcyclohexane:



Effets polaires

Les réactivités relatives de quatre bromobenzènes substitués (par rapport au bromobenzène) ont été déterminées par cinétique de compétition:



Σ = *p*-OMe, *p*-Me, *p*-F, *m*-CF₃

La faible activité de ces halogénures nous a contraint à utiliser des conditions expérimentales assez sévères et peu précises (température élevée, tube scellé, pas de solvant). Malgré cela, les résultats rapportés dans le Tableau 3 révèlent l'effet accélérateur des substituants attracteurs d'électrons et correspondent à une corrélation de Hammett correcte: $\log k_\Sigma/k_H = 0.87 \sigma$.

Produits secondaires

L'analyse chromatographique des mélanges réactionnels permet de mettre

TABLEAU 3

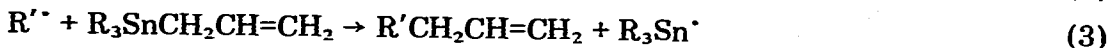
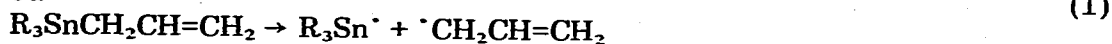
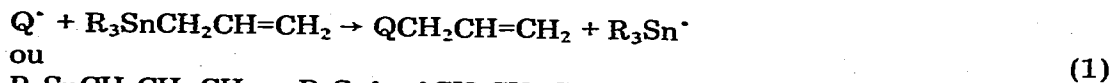
REACTIVITES RELATIVES DES BROMOBENZENES SUBSTITUES VIS-A-VIS DE L'ALLYLTRI-BUTYLETAIN

Σ	σ	k_{Σ}/k_H	$\log k_{\Sigma}/k_H$
<i>m</i> -CF ₃	0.43	2.02	0.30
<i>p</i> -F	0.06	1.20	0.08
H	0	0	0
<i>p</i> -Me	-0.17	0.77	-0.11
<i>p</i> -OMe	-0.27	0.58	-0.23

en évidence, dans certains cas, de faibles quantités de carbure R' H correspondant à l'halogénure R'X. Ainsi, la réaction du bromométhylcyclopentane ou de l'iodo-6 hexène-1 donnent respectivement 2% et des traces de méthylcyclopentane; de même, le bromobenzène conduit à des traces de benzène, le *m*-trifluorobromobenzène à 2% de carbure correspondant et le bromure de benzyle à 1% de toluène.

(2). Discussion

L'ensemble de ces résultats peut être interprété sur la base d'un mécanisme radicalaire en chaîne:



Ce mécanisme, semblable à celui de la réduction des halogénures par les hydrures organostanniques [4] (nous avons déjà rappelé l'analogie des énergies de liaison étain—allyle et étain—hydrogène) permet d'interpréter l'ensemble des faits expérimentaux:

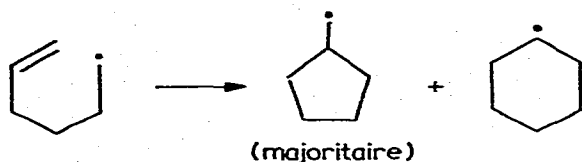
(a). La séquence de réactivité des halogénures (tertiaire > secondaire > primaire) qui reflète la stabilité des radicaux R'[•] correspondants. On peut cependant remarquer la faible réactivité apparente des halogénures allyliques qui pourrait être liée à un ralentissement de l'étape de transfert dû à la grande stabilité du radical allyle [12].

(b). L'ordre de réactivité en fonction de la nature de l'halogène (iodure > bromure > chlorure) qui correspond aux énergies de liaison carbone—halogène.

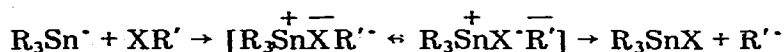
(c). L'obtention de composés racémiques, au départ d'halogénures chiraux, qui peut s'interpréter soit par la planéité du radical R'[•] soit par une inversion de pyramide plus rapide que le transfert de chaîne.

(d). L'efficacité des initiateurs radicalaires et plus encore des inhibiteurs tels que le galvinoxyle. Sous irradiation ultraviolette, l'étape d'initiation pourrait bien être la photolyse de la liaison étain—allyle.

(c). L'obtention de produits cycliques à partir de l'iodo-6 hexène-1; on connaît bien, en effet, la tendance au réarrangement des radicaux hexène-5 yle [13,14]:



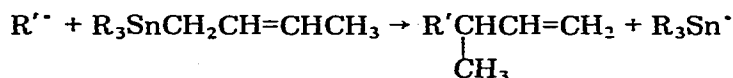
(f). La mise en évidence d'effets polaires. A l'image de la réduction des halogénures par R_3SnH [15], on doit observer des effets polaires pour l'étape 2; par suite de la nucléophilie du radical stannique, on passe par un état de transition polaire stabilisé par les groupes attracteurs d'électrons sur R' :



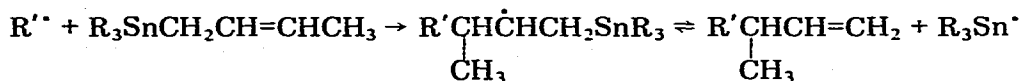
Cet effet rend compte de la réactivité des bromobenzènes substitués et également de la forte réactivité de polyhalogénométhane.

(g). La présence des carbures $R'H$ correspondant aux halogénures $R'X$ qui peut s'interpréter par l'arrachement d'un hydrogène au milieu, par exemple aux groupes R liés à l'étain ou en α de la double liaison.

Une dernière remarque s'impose sur la nature de la réaction de transfert (étape 3); il s'agit d'une substitution homolytique accompagnée de transposition allylique totale. On peut envisager soit une réaction en une seule étape (SH_2):



soit une addition, suivie de β -élimination [16]:



Aucune de nos observations ne permet de choisir entre ces deux possibilités.

Partie expérimentale

L'allyltributylétain est obtenu par action du bromure d'allylmagnésium sur l'oxyde de tributylétain avec un rendement de 85%; l'allyltriméthylétain par action du même réactif de Grignard sur le bromure de triméthylétain (Rdt. 63%); l'allyltriphénylétain par action du triphénylétain sodium dans l'ammoniac liquide [17] sur le bromure d'allyle [18]; le crotyltributylétain est synthétisé de la même manière que l'allyltributylétain mais au départ du magnésien du chlorure de crotyle *trans* (Rdt. 70%); le cinnamyltributylétain par action du chlorure de tributylétain sur le chlorure de cinnamylmagnésium préparé in situ (Rdt. 55%).

La plupart des halogénures utilisés dans ce travail sont des produits commerciaux; l' α -bromopropionate de méthyle optiquement actif est préparé à partir d'acide lactique que l'on estérifie par le méthanol avant traitement par le tribromure de phosphore [19]; on obtient avec un rendement de 20% l' α -bromoester $[\alpha]_D^{22} = +43.2^\circ$ (pur). Sa pureté optique est proche de 52%. [20]. L'iodo-6 hexène-1 est obtenu à partir d'hexène-5 ol-1 (hydroboration—oxydation de l'hexadiène-1,5) traité par le tribromure de phosphore avant substitution par l'iodure de sodium dans l'acétone [21]; le bromométhylcyclopentane par halo-

génération au moyen de PBr_3 de l'hydroxyméthylcyclopentane, lui-même obtenu au départ du chlorure de cyclopentylmagnésium et du formaldéhyde [22]. Enfin, le bromo-4 tertio-butylcyclohexane provient du traitement de l'alcool commercial correspondant par le couple triphénylphosphine-brome dans le diméthylformamide [23]; il s'agit d'un mélange d'isomères *cis* et *trans*.

I. Aspects synthétiques

Un certain nombre d'essais ont été réalisés à l'échelle préparative et les rendements rapportés dans le Tableau 1 correspondent soit à des produits distillés de pureté très satisfaisante soit à des mélanges avec l'halogénure de départ dont la composition est évaluée au moyen de la RMN et/ou de la CPV. Les données des essais 1 à 20 sont regroupées dans le Tableau 4.

Les irradiations sont effectuées dans un réacteur en Pyrex au moyen d'une lampe Philips HPK 125.

En outre, un certain nombre de réactions ont été effectuées en tube RMN en se contentant de suivre l'évolution des mélanges dans le temps. C'est ainsi qu'ont été évaluées l'influence du groupe organique R de $\text{R}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, la réactivité comparée de $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, et les réactivités comparées des chlorures, bromures et iodures d'allyle vis-à-vis de l'allyltriméthylétain.

L'influence du groupe organique de l'halogénure a été étudiée par la méthode des cinétiques de compétition au départ de 5 mmoles de chacun des réactifs après 2 heures d'exposition aux UV. Les résultats sont obtenus en utilisant la formule d'Ingold et Shaw [24] et en déterminant les différentes concentrations par CPV par rapport à une référence interne. Les valeurs rapportées correspondent à la moyenne de trois mesures indépendantes.

II. Mécanisme

Stéréochimie


On chauffe à 100°C pendant 10 h un mélange de 1.7 g (10 mmoles) de *R*-(+) α -bromopropionate de méthyle et 9.9 g (30 mmoles) d'allyltributylétain. Après distillation, on isole une fraction de 0.9 g (Eb. = $68\text{-}69^\circ\text{C}/100$ torr) dont le pouvoir rotatoire (polarimètre électronique Perkin-Elmer 141) est pratiquement nul (pour trois manipulations indépendantes: $[\alpha]_D^{22} = -0.013^\circ, -0.007^\circ, -0.009^\circ$). A partir de l'allyltriméthylétain (5.1 g, 25 mmoles) et de l'ester halogéné (1.7 g, 10 mmoles) on obtient 2.1 g d'un mélange de produits après 7 h de chauffage à 100°C ; cette fraction présente un $[\alpha]_D^{22} = 2^\circ 4'$ dû à l'ester halogéné n'ayant pas réagi. Le méthyl-2 pentèneoate de méthyle (0.2 g) a été obtenu par CPV préparative et son pouvoir rotatoire est pratiquement nul: $[\alpha]_D^{22} = 0.008^\circ$.

Après 40 h de chauffage à 150°C d'un mélange de crotyltributylétain (10.5 g, 30 mmoles) et d'ester bromé (1.7 g, 10 mmoles) on isole une fraction qui, après CPV préparative, donne 0.3 g d'ester allylé pur de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{22} = 0.005^\circ$.

Nous avons vérifié qu'un mélange équimoléculaire d' α -bromopropionate de méthyle et de bromure de tributylétain ne subit qu'une diminution faible de son pouvoir rotatoire après 8 h de chauffage à 100°C ($[\alpha]_D^{22}$ initial: 17.69° ; final: 16.80°).

TABLEAU 4

CONDITIONS DE REACTION ET CARACTERISATION DES PRODUITS DE SUBSTITUTION

Essai	Organo-stannique (mmole)	Halogénure (mmole)	Produit ^a	Identification RMN ^b (ppm)
1	30	30	CH ₂ =CHCH ₂ CCl ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃ (Eb. = 95°C/30 torr)	3.15, d(2H): 4.31, q(2H): 1.36, t(3H)
2	75	75	CH ₂ =CHCH ₂ CCl ₂ CHO (Eb. = 50°C/35 torr)	3.07, d(2H): 9.32, s(1H)
3	38	38	CH ₂ =CHCH ₂ CB ₂ CHO (mélange)	3.19, d(2H): 9.15, s(1H)
4	60	60	CH ₂ =CHCH ₂ CHClCO ₂ CH ₂ CH ₃ (mélange)	4.22, t(2H): 2.70, t(1H): 4.20, q(2H): 1.30, t(3H)
5	60	60	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃ (mélange)	2.33, d(4H): 4.10, q(2H): 1.22, t(3H)
6	30	10	CH ₂ =CHCH ₂ C(CH ₃)HCO ₂ CH ₃ (Eb. = 68-69°C/100 torr)	2.3, m(3H): 1.1, d(3H): 3.6, s(3H)
7	40	200	CH ₂ =CHCH ₂ CCl ₃ (Eb. = 54°C/95 torr)	3.4, d(2H)
8	20	40	CH ₂ =CHCH ₂ CHCl ₂ (mélange)	2.77, m(2H): 5.62, t(1H)
9	55	45	CH ₂ =CHCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ (Eb. = 59-61°C/760 torr)	2.05, m(2H): 1.45, m(4H): 0.9, m(3H)
10	70	70	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ (mélange)	2.13, m(4H)
11	62	42	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ Ph (mélange)	2.45, m(4H): 7.06, m(5H)
12	82	41	CH ₂ =CHCH ₂ -  (Eb. = 69=70°C/8 torr)	1.5, m(10H): 0.83, s(9H)
13	29	29	CH ₂ =CHC(CH ₃)HCCl ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃ (Eb. = 57°C/0.2 torr)	3.25, qi(1H): 1.30, d(3H): 4.30, q(2H): 1.39, t(3H)
14	38	38	CH ₂ =CHC(CH ₃)HCCl ₂ CHO (Eb. = 70°C/35 torr)	3.10, qi(1H): 1.25, d(3H): 9.15, s(1H)
15	51	51	CH ₂ =CHC(CH ₃)HCB ₂ CHO (mélange)	3.08, qi(1H): 1.31, d(3H): 9.15, s(1H)
16	43	43	CH ₂ =CHC(CH ₃)HCHClCO ₂ CH ₂ CH ₃ (mélange)	2.85, m(1H): 1.15 et 1.17, d(3H): 4.07 et 4.15, d(1H): 4.20, q(2H): 1.30, t(3H) (deux diastéréoisomères)
18	40	40	CH ₂ =CHC(CH ₃)HC(CH ₃)HCO ₂ CH ₃ (mélange)	2.3, m(2H): 0.95, d(3H): 1.05, d(3H): 2 signaux vers 3.6, s(3H) (deux diastéréoisomères)
19	40	200	CH ₂ =CHC(CH ₃)HCCl ₃ (Eb. = 71-72°C/60 torr)	3.2, qi(1H): 1.44, d(3H)
20	20	20	CH ₂ =CHC(Ph)HCCl ₂ CHO (mélange)	4.20, d(1H): 7.10, s(5H): 9.12, s(1H)

^a L'indication mélange signifie qu'il s'agit d'une fraction de distillation dans laquelle le produit est accompagné en général de l'halogénure de départ n'ayant pas réagi. ^b s: singulet; d: doublet; t: triplet; q: quadruplet; qi: quintuplet; sx: sextuplet; m: multiplet. En outre, chaque spectre présente les absorptions caractéristiques du motif CH=CH₂. Les spectres IR ont également été enregistrés et sont en bon accord avec les structures proposées.

Initiateurs et inhibiteurs radicalaires

Les manipulations ont été effectuées dans deux tubes RMN plongés dans le même bain d'huile maintenu à 80°C. Chacun contenait une fraction du même mélange réactionnel. L'un, laissé tel quel, a servi de référence tandis que l'on a additionné 2 à 3 mg d'AIBN au second. Le degré d'avancement de réaction a été mesuré par intégration des signaux des produits de substitution. Par exemple, pour l' α -bromopropionate de méthyle: $\text{CH}_3\text{CHBrCOOCH}_3$ (s à 3.75 ppm); $\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{HCOOCH}_3$ (s à 3.60 ppm).

Les irradiations ultraviolettes ont été réalisées en exposant un des tubes de RMN au rayonnement de la lampe à une distance d'environ 20 cm.

D'autre part, l'évolution d'un mélange équimoléculaire d' α -bromopropionate de méthyle et d'allyltributylétain dans un réacteur thermostaté à 80°C a pu être suivie par CPV (colonne silicone UCCW sur Chromosorb) en mesurant l'augmentation du taux de bromure de tributylétain. On note une progression régulière et l'avancement de la réaction est d'environ 45% au bout de 90 min; à ce moment, on ajoute 0.3 g de galvinoxyle, en trois fois, à intervalles d'une heure: la réaction est complètement stoppée. La coloration brun foncée, visible après chaque addition, s'éclaircit au fur et à mesure que l'inhibiteur est consommé. Si on ajoute de l'AIBN, la réaction redémarre à peu près instantanément et se poursuit jusqu'à disparition totale de l'halogénure de départ.

Transpositions

On chauffe pendant 70 h à 190°C un mélange de 13.3 g (0.04 mole) d'allyltributylétain et de 5.3 g (0.025 mole) d'iodo-6 hexène-1. On récupère une fraction pesant 1 g, sous 10 torr dans un piège à -20°C; elle a été comparée à des échantillons authentiques de produits obtenus par substitution magnésienne: nonadiène-1,8 (magnésien du bromo-6 hexène-1 et bromure d'allyle), allylcyclohexane (magnésien du bromure de cyclohexyle et bromure d'allyle), cyclopentyl-4 butène-1 (magnésien du bromométhylcyclopentane et bromure d'allyle). Outre deux produits non identifiés (5%), le mélange s'avère constitué de nonadiène-1,8 (15%) et de cyclopentyl-4 butène-1 (76%) accompagné d'environ 4% d'allylcyclohexane. L'identification est effectuée par comparaison des spectres RMN, IR et masse (couplée à un chromatographe).

Effets polaires

Les bromobenzènes substitués sont mis en compétition un par un avec une quantité égale de bromobenzène en présence d'un défaut d'allyltributylétain (proportion 2/2/1). Les mélanges réactionnels sont mis à réagir simultanément, en tubes scellés, dans le même bain d'huile porté à 200°C. Les dosages sont effectués par CPV après 48 h de réaction (degré de substitution de l'ordre de 5 à 15%). Les mesures ont porté sur les produits de substitution, c'est-à-dire l'allylbenzène et les allylbenzènes substitués dont des échantillons purs ont été obtenus par voie magnésienne (magnésien du bromobenzène substitué et bromure d'allyle). On obtient les constantes de vitesses relatives $k_{\text{S}}/k_{\text{H}}$ en utilisant un étalon interne (*p*-xylène) et la méthode de calcul de Ingold et Shaw [24].

Bibliographie

- 1 C. Servens et M. Peréyre. *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C4; C. Servens. Thèse Docteur Ingénieur. Bordeaux, 1972.
- 2 J. Grignon et M. Peréyre. *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C33; J. Grignon. Thèse Spécialité. 1973.
- 3 K. Kawakami et H.G. Kuivila. *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1502; W.P. Neumann, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 4 (1969) 288.
- 4 W.P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*. Wiley, New York, 1970.
- 5 M. Gielen et J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71 (1965) 687; M. Gielen et J. Nasielski. *Ind. Chim. Belg.*, 29 (1964) 767.
- 6 R.M.G. Roberts. *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 675.
- 7 H.G. Kuivila et J.A. Verdone, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 119.
- 8 R.M.G. Roberts. *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 307.
- 9 V.T. Bychkov et N.S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 687.
- 10 M. Kosugi, K. Kurino, K. Takayama et T. Migita, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) C11.
- 11 P.D. Bartlett et T. Funahashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2596.
- 12 D.J. Carlsson et K.U. Ingold. *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7047.
- 13 J.W. Wilt, in J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Vol. 1, Wiley, New York, 1973.
- 14 C. Walling, J.H. Cooley, A.A. Ponaras et E.J. Racam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5361.
- 15 K.W. Menapace et H.G. Kuivila, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3047; H.G. Kuivila et E.J. Walsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 571.
- 16 H.G. Kuivila et R. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5616.
- 17 R.F. Chambers et D.C. Scherer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48 (1926) 1054.
- 18 D. Seyferth, T.F. Jula, H. Dertouzos et M. Peréyre. *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 63.
- 19 W.A. Cowdrey, E.D. Hughes et C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, (1937) 1208.
- 20 K. Freudenberg et L. Markert. *Ber.*, 60 (1927) 2447.
- 21 W.S. Johnson, Tsung-Tee Li, D.J. Faulkner et S.F. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6225.
- 22 R.S. Monson, *Advanced Organic Synthesis*, Academic Press, New York, p. 46.
- 23 E.L. Eliel et R.J.L. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 689.
- 24 C.K. Ingold et F.R. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1927) 2918.