

Preliminary communication

Mécanisme de la substitution des dérivés halogénés par les organostanniques allyliques

JEAN GRIGNON et MICHEL PEREYRE

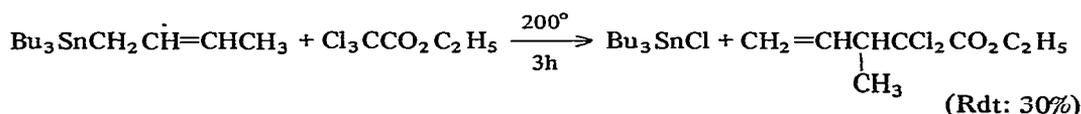
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 – Talence (France)

(Reçu le 17 septembre 1973)

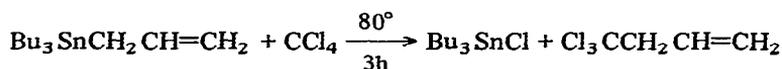
SUMMARY

The mechanism of the substitution of organic halides by allylic organotin compounds is described. The results which support a free radical chain mechanism are influence of radical reaction initiators and inhibitors, synthesis of racemic products from an optically active halide, rearrangement of an unstable intermediate free radical, evidence for polar effects and structure-reactivity relationships for the halides.

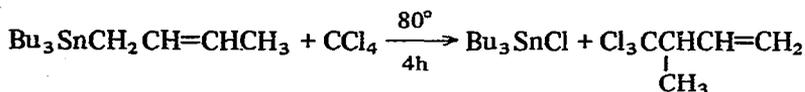
Une très récente communication préliminaire de Kosugi, Kurino, Takayama et Migita¹ nous amène à rapporter nos résultats sur le mécanisme de la réaction des organostanniques allyliques vis à vis des halogénures organiques. Nous avons déjà montré², que l'on observe des substitutions accompagnées de transposition allylique; par exemple:



Les auteurs Japonais ont étudié l'action de l'allyltriméthylétain sur des composés tels que le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme et notent, d'une manière générale, une accélération de la réaction en présence de peroxyde de benzoyle et un ralentissement par la *p*-quinone. Pour notre part, nous avons constaté un rôle similaire joué par l'azobisisobutyronitrile (AIBN) ou par l'irradiation ultraviolette d'une part et le "galvinoxyle"³ d'autre part. Par exemple:



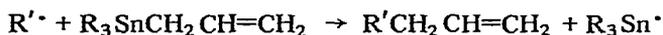
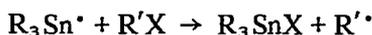
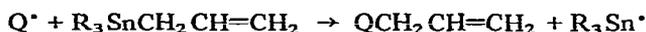
(10% de réaction sans AIBN, 100% avec AIBN).



(pas de réaction sans AIBN; 20% avec AIBN; 55% en 2 h sous UV).

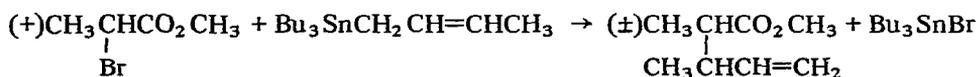
D'autre part, la réaction de l' α -bromopropionate de méthyle avec l'allyltributyl-étain à 80°C pendant 2 h a lieu avec un rendement de 30% sans AIBN, 80% avec AIBN, mais est complètement stoppée par l'addition de "galvinoxyle".

Outre ces résultats, nous avons obtenu plusieurs autres informations qui démontrent sans ambiguïté que ces réactions interviennent selon un mécanisme radicalaire en chaîne semblable à celui de la réduction des halogénures par les hydrures organostanniques⁴:



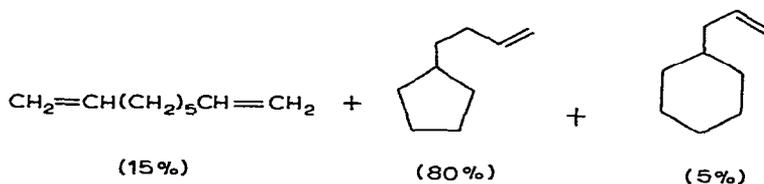
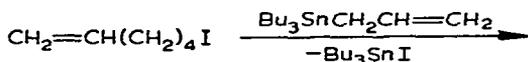
Séréochimie de la substitution d'un dérivé halogéné optiquement actif

Nous avons traité le R(+) α -bromopropionate de méthyle par l'allyltributyl-étain, l'allyltriméthyl-étain et le crotyltributyl-étain. Dans tous les cas, on récupère un dérivé allylé racémique bien que les conditions expérimentales ne soient pas racémisantes pour l'halogénure de départ. Signalons ici, encore, la transposition allylique avec le crotyltributyl-étain:



Transposition de radicaux intermédiaires

Le radical hexène-5 yle est connu pour s'isomériser facilement en radical cyclique, principalement cyclopentanique⁵. Effectivement, l'allyltributyl-étain et l'iodo-6 hexène-1, à 190°C pendant 70 h, conduisent essentiellement à des produits cyclisés (Rdt. global de substitution: 32%):



Mise en évidence d'effets polaires

L'arrachement d'halogène à R'X, s'accompagne, dans le cas des hydrures organostanniques, d'un effet polaire marqué (accélération par les groupes attracteurs d'électrons portés par R') dû à la nucléophilie du radical triorganostannyle⁴. En série allylique, on retrouve un comportement similaire; c'est le cas pour les bromobenzènes substitués que nous avons étudiés par la méthode des cinétiques de compétition:



On observe l'ordre de réactivité suivant: $\Sigma = m\text{-CF}_3 > p\text{-F} > \text{H} > p\text{-CH}_3 > p\text{-OCH}_3$, ainsi qu'une bonne corrélation de Hammett.

On note, d'autre part, vis à vis de l'allyltriméthylétain, la séquence réactionnelle: $\Sigma = \text{CCl}_4 > \text{HCCl}_3 > \text{H}_2\text{CCl}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Influence de la nature de l'halogénure organique

Une série d'expériences mettant en compétition les bromures de propyle, d'isopropyle et de tert-butyle, vis à vis de l'allyltributylétain, a donné les résultats suivants (sous irradiation ultraviolette): $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ($k_{\text{rel}} 8.6$) $>$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ ($k_{\text{rel}} 2.1$) $>$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ($k_{\text{rel}} 1$).

Cette séquence, qui traduit la stabilité des radicaux R', est en accord avec le mécanisme proposé.

De plus, en comparant la réactivité des différents halogénures d'allyle vis à vis de l'allyltriméthylétain, on retrouve l'ordre de réactivité habituel des halogènes: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$.

Signalons, dans ce même ordre d'idée, la grande réactivité de CCl_3Br comparée à celle de CCl_4 .

L'ensemble de nos résultats fera prochainement l'objet d'un mémoire détaillé.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Kosugi, K. Kurino, K. Takayama et T. Migita, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) C11.
- 2 C. Servens et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C4.
- 3 D. Bartlett et T. Funahashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2596.
- 4 L.W. Menapace et H.G. Kuivila, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3047.
- 5 C. Walling et J.M. Cooley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5361; M. Julia et M. Maumy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2415.