

Journal of Organometallic Chemistry, 112 (1976) C11—C13
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

MISE EN EVIDENCE D'UN MECANISME DE SUBSTITUTION ARYNIQUE POUR LA REACTION D'HALOGENURES AROMATIQUES AVEC LE TRIBUTYLSTANNYLITHIUM

JEAN-PAUL QUINTARD, SABINE HAUVETTE et MICHEL PEREYRE

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

(Reçu le 5 mars 1976)

Summary

Evidence for a benzyne mechanism is observed when tributylstannylithium reacts with aromatic fluorides and chlorides, however with the corresponding bromides the reaction fails to proceed by this mechanism.

Deux récentes communications préliminaires de Kuivila et Wursthorn [1, 2] nous amènent à rapporter rapidement nos résultats relatifs à la substitution des halogénures aromatiques par le tributylstannylithium dans le tétrahydrofurane.

Après avoir constaté la grande réactivité de l'iodo- et du bromobenzène (réactions exothermiques) nous avons également noté une réaction avec le chloro- et le fluorobenzène. Dans tous les cas, on obtient le phényltributylétain (accompagné de tétrabutylétain et d'hexabutylétain) selon:



Bien que cette réaction soit déjà ancienne [3], le ou les mécanismes mis en jeu sont loin d'être élucidés [4].

Nous avons envisagé d'évaluer l'incidence du mécanisme arynique susceptible d'intervenir dans une telle réaction [5, 6]. A cet effet, nous avons étudié la réactivité des halogénotoluènes et des dichlorobenzènes vis-à-vis du tributylstannylithium en nous intéressant tout particulièrement aux problèmes de la régiosélectivité de la substitution (Tableau 1).

Dans le cas de bromotoluènes, les résultats excluent pratiquement l'intervention d'un benzyne; ceci est confirmé par la réactivité du bromure de mésitylène (Rdt. de substitution: 24%).

TABLEAU 1

REACTIVITE DU TRIBUTYLSTANNYLITHIUM VIS-A-VIS DES HALOGENURES D'ARYLE DANS LE TETRAHYDROFURANNE A 25°C

	c		Produits			Rendement global (%) ^a
	Σ	X	Σ	SnBu_3 ^b		
	Σ	X	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>	
I	Me	<i>p</i> -Br	—	1	99	22
II	Me	<i>m</i> -Br	1	99	—	29
III ^c	Me	<i>o</i> -Br	100 ^f	—	—	20
IV	Me	<i>p</i> -Cl	—	25	75	11
V	Me	<i>m</i> -Cl	15	57	28	10
VI	Me	<i>o</i> -Cl	35	65	—	6
VII	Me	<i>p</i> -F	—	57	43	20
VIII	Cl	<i>p</i> -Cl	—	26	74	41
IX	Cl	<i>m</i> -Cl	3.5	79	17.5	42
X ^c	Cl	<i>o</i> -Cl	87 ^d	15 ^d	—	16 ^e

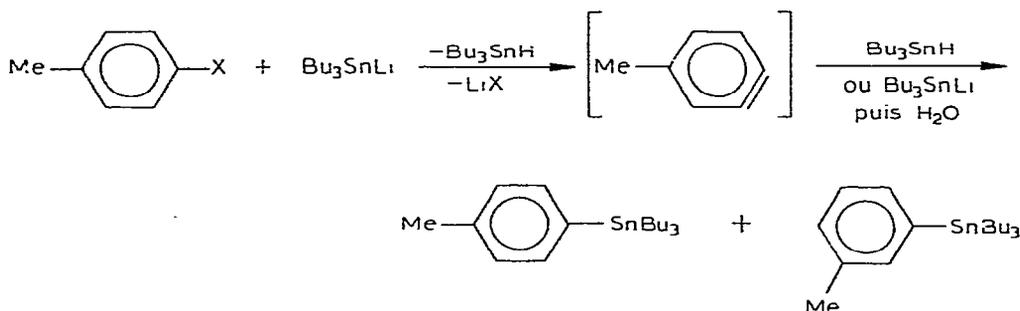
^aLe tributylstannylithium préparé à partir de l'hexabutyldiétain [7] est ajouté au dérivé halogéné en quantité équimoléculaire (5 mmol dans 15 cm³ de THF). Les temps de réaction sont les suivants: ArBr, 1 h; ArCl, 3 h et ArF, 20 h. Pour les réactions de I à VII, la formation de Bu₄Sn et de Bu₆Sn₂ est largement concurrentielle de la réaction de substitution. Cependant, nous n'avons pas tenté d'optimiser les rendements.

^bLes dosages sont effectués par chromatographie en phase gazeuse. ^cLa pureté isomérique des halogénures de départ est supérieure à 98% sauf pour III qui contient 6% de I + II et X qui contient 17% de VIII. ^dCes valeurs sont corrigées en tenant compte du résultat observé pour VIII. ^eOn note la présence de 20% de phényltributylétain alors que pour VIII et IX, ce composé n'est présent qu'en faibles quantités (< 4%).

^fCette valeur est corrigée en tenant compte des résultats observés pour I et II.

En revanche, les chlorotoluènes et le *para*-fluorotoluène conduisent aux tributylstannyltoluènes avec d'importants taux d'isomérisation.

De tels résultats s'interprètent par l'intervention d'un intermédiaire de type arynique, par exemple:



Dans le cas de la monostannylation des dichlorobenzènes, on met également en évidence des produits stanniques isomères du produit de substitution normalement attendu, toutefois, ce dernier est majoritaire. Ce résultat ainsi que ceux des chlorotoluènes montrent qu'au mécanisme arynique se superpose un mécanisme de type de celui qui intervient avec les bromotoluènes [1, 2].

Dans le cas particulier de l'*ortho*-dichlorobenzène, on note la présence d'une quantité importante de phényltributylétain qui pourrait provenir d'un processus analogue à celui décrit par Kuivila dans le cas de l'homologue dibromé, à savoir: échange halogène—métal, β -élimination et addition du tributylstannyllithium au benzyne intermédiaire [2].

Une étude plus détaillée de ces réactions est actuellement en cours.

Bibliographie

- 1 H.G. Kuivila et K.R. Wursthorn, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4357.
- 2 H.G. Kuivila et K.R. Wursthorn, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) C6.
- 3 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev et O.A. Kruglaya dans E.I. Becker et M. Tsutsui (Eds.), *Organometallic Reactions*, vol. 5, Wiley—Interscience, New-York, 1975, p. 101.
- 4 H.G. Kuivila, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 239 (1974) 315.
- 5 J.A. Zoltewicz, *Top. Current Chem.*, 59 (1975) 33 et réf. citées.
- 6 K. Issleib, A. Tzschach et H.U. Block, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2931.
- 7 C. Tamborski, F.E. Ford et E.J. Soloski, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 237.