

STEREOCHIMIE DE LA REACTION DE SUBSTITUTION ELECTROPHILE EN SERIE ALIPHATIQUE

P.Baekelmans, M.Gielen et J.Nasielski

Laboratoire de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles (Belgique).

(Received 26 January 1967)

Un article récent de SISIDO et coll.(1) nous incite à publier quelques résultats ayant déjà fait l'objet d'une communication en 1965 (2).

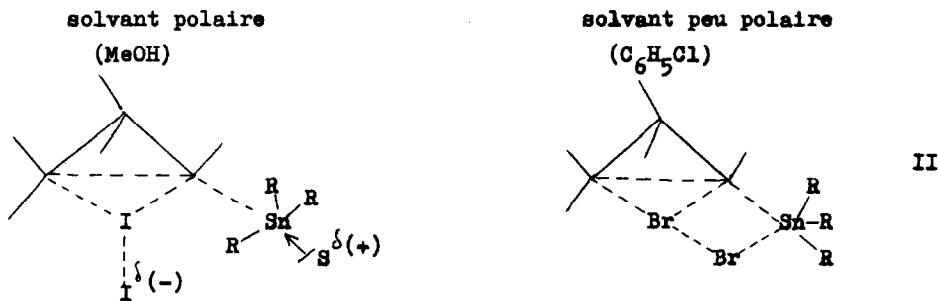
Dans le but de compléter, par une étude stéréochimique, les données cinétiques que nous avons rassemblées concernant le mécanisme de la scission du lien carbone-étain (3), nous avons synthétisé les 1-triméthylstannyl-2-méthylcyclopropanes cis et trans suivant le schéma classique (4,5). Les deux isomères, ainsi que les halogénures correspondants, ont été séparés par chromatographie en phase vapeur; la stéréochimie des isomères a été déterminée sans ambiguïté par l'examen des spectres R.M.N. (6,7).

Nous avons ensuite étudié, tant du point de vue cinétique que stéréochimique, l'iodo et la bromodémétallation de ces composés organostanniques dans le méthanol, l'acide acétique et le chlorobenzène (8). La réaction de substitution électrophile bimoléculaire du groupe triméthylétain par les halogènes conduit, dans tous les cas étudiés, à un seul halogénure de cyclopropyle dont la stéréochimie est identique à celle du composé organométallique de départ,

Produit de départ	I <sub>2</sub> /MeOH	I <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> COOH	Br <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> COOH	Br <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl
Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> -SnMe <sub>3</sub>	Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> -I	Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> -I	Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> -Br	Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> -Br
TRANS	>95% TRANS	>99% TRANS	>99% TRANS	> 99% TRANS
CIS	>95% CIS	>99% CIS	>99% CIS	> 99% CIS

ce qui nous permet de conclure que la réaction est stéréospécifique et qu'elle se déroule avec rétention de configuration dans les trois solvants.

Les résultats stéréochimiques sont en accord avec les conclusions de l'étude cinétique effectuée parallèlement, qui suggère que la composition stoechiométrique, la forme et la polarité du complexe transitoire de cette réaction sont étroitement liées à la polarité "X" (9) du solvant employé.



La structure cyclique de l'état de transition II que nous proposons dans le chlorobenzène impose la rétention de configuration. Cependant, si un complexe transitoire cyclique impose la rétention, l'inverse n'est pas nécessairement vrai et la rétention de configuration n'implique pas nécessairement la formation d'un complexe transitoire cyclique, comme le suggère l'état de transition I proposé pour la même réaction dans le méthanol.

Ces conclusions rejoignent celles de SISIDO (1) concernant la protodémétallation dans CCl<sub>4</sub> du (+)-(1-méthyl-2,2-diphényl-cyclopropyl)triméthylétain; le fait que nous observions une rétention de configuration pour la bromodémétallation en solvant peu polaire, alors que SISIDO observe la racémisation pour l'iododémétallation dans CCl<sub>4</sub>, provient probablement de ce que nous avons pris le maximum de précautions en vue d'éviter la réaction radicalaire (10) (les études cinétiques et stéréochimiques ont été effectuées à l'obscurité dans des solvants soigneusement purifiés). Ceci montre que, si la réaction radicalaire est possible dans les conditions qui la favorisent (10,11) (lumière, impuretés, température), elle ne constitue cependant pas la règle générale dans les solvants peu polaires.

Nous remercions Monsieur le Professeur R.H.MARTIN de ses conseils judicieux.

Nous remercions également l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.) et le Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.) (P.B.) pour leur appui matériel et moral, ainsi que le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective qui a octroyé un subside au laboratoire.

REFERENCES.

1. K.SISIDO, S.KOZIMA et K.TAKIZAWA, Tetrahedron Letters, 33 (1967).
2. J.NASIELSKI, 2d International Symposium on Organometallic Chemistry (Madison - Wisconsin - Septembre 1965).
3. M.GIELEN et J.NASIELSKI, J.Organometal.Chem., 1, 173 (1964).
4. D.E.APPLEQUIST et A.H.PETERSON, J.Am.Chem.Soc., 82, 2372 (1960).
5. D.SEYFERTH et H.M.COHEN, Inorg.Chem., 1, 913 (1962).  
D.SEYFERTH et H.M.COHEN, J.Organometal.Chem., 1, 15 (1963).
6. P.S.WHARTON et T.I.BAIR, J.Org.Chem., 30, 1681 (1965).
7. J.SYDEN-PENNE, T.STRZALKO et M.PLAT, Tetrahedron Letters, 3611 (1966).
8. P.BAEKELMANS, M.GIELEN et J.NASIELSKI (en préparation).
9. P.BAEKELMANS, M.GIELEN et J.NASIELSKI, Ind. Chim. Belg., 29, 1265 (1964).  
M.GIELEN et N.SPRECHER, Organometal.Chem.Rev., 1, 455 (1966).
10. S.BOUÉ, M.GIELEN et J.NASIELSKI (en préparation).
11. M.GIELEN, Mécanisme de Rupture de la Liaison Carbone-Métal (U.L.B.,1966).