

REACTIONS DE RADICAUX ANIONS AROMATIQUES ET D'HALOGENURES D'ALCOYLE DANS L'AMMONIAC LIQUIDE : REDUCTION ET ALCOYLATION INTRAMOLECULAIRE. INFLUENCE DE L'HALOGENE ET DU METAL

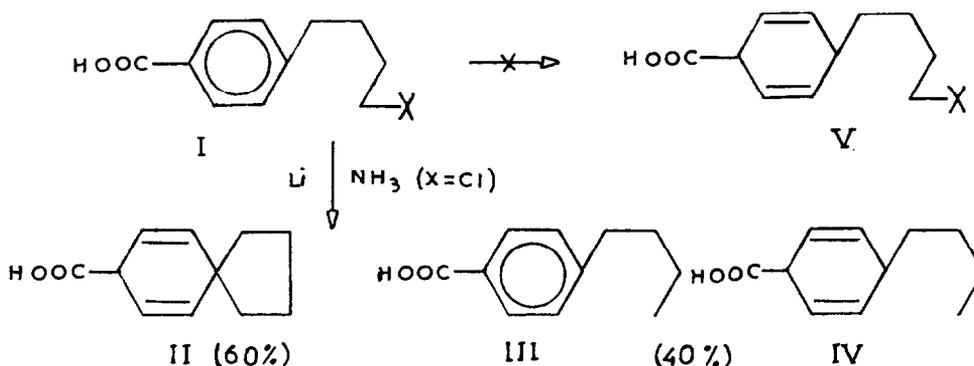
M. Julia et B. Malassiné

Laboratoire de Synthèse de Produits Naturels, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre et Marie Curie - 75 - Paris 5ème - France.

(Received in France 9 May 1972; received in UK for publication 11 May 1972)

Pour l'étude de la participation Ar_1-5 dans l'alcoylation radicalaire intramoléculaire d'un noyau aromatique (1), il était intéressant de créer le radical spirodiényle à partir de l'acide spiro (4,5) décadiène-1,4 carboxylique-3, II^X . Une possibilité de synthèse de cet acide était l'alcoylation intramoléculaire d'un radical-anion aromatique ($Ar^{\cdot-}$). L'observation de la migration de p-biphényle dans les réactions de métaux alcalins, dans le THF, sur le chloro-4 biphenyle-1 diphenyle-1,1 butane (2), nous pousse à publier nos propres résultats.

On a donc traité par le lithium dans l'ammoniac liquide, dans les conditions décrites ci-dessous, l'acide p-(chloro-4 butyle) benzoïque, I^{XX} $X=Cl$ et obtenu effectivement l'acide II cherché à côté d'acide n-butyl-4 dihydro-1,4 benzoïque IV.



En cherchant à améliorer le rendement en acide II, nous avons été amenés à étudier les mécanismes conduisant aux produits de réduction, en modifiant les conditions de réduction, l'halogène, le métal et le solvant.

^XLes esters méthyliques de II et des deux isomères de IV ont été séparés par CPV sur NPGS 10%. Les spectres RMN et masse sont en accord avec les structures.

^{XX}L'acide I (X=Cl, Br) est préparé à partir de l'halogénure de phényle butyle (4), l'iodure à partir du bromure.

UV $\lambda = 236m\mu$, $\epsilon = 26000$

RMN δ_{CDCl_3} pour H en α de X ppm : 3,55(Cl) ; 3,42 (Br) ; 3,20 (I)

a) Réduction de l'acide I (X=Cl) par Li dans NH₃

La réduction des acides benzoïques par les métaux dans NH₃ liquide est plus aisée que celle des alcoyl benzènes, en particulier il n'est pas nécessaire d'ajouter de donneur de proton (3).

Les essais sont effectués sur I (acide ou sel de lithium), dans l'ammoniac (Société Oxhydrique) condensé à -60°C après distillation, séchage sur chaux sodée ou sur amidure de sodium et passage sur verre fritté.

Méthode A (3) : Le lithium est ajouté rapidement à une solution de I dans NH₃. Après 20 min., un excès de chlorure d'ammonium est ajouté à la solution bleue. On acidifie et extrait à l'éther.

Méthode B : comme A, mais I ajouté à la solution de Li.

Méthode C : comme A, mais EtOH (4 moles/at.g.Li) est ajouté après 3 min. d'agitation avec Li et NH₄Cl après 5 min.

Méthode D : comme A, mais EtOH est ajouté avant Li et NH₄Cl après 5 min.

Tableau 1

n°	I	Concentration	Atg Li mole I	Méthode	I récupéré %	Rendements sur I ayant réagi		
						II	III	IV
1	HOOC	0,1 M	4	A	0	62	0	38
2	LiOOC	"	3	"	5	62	6	32
3	"	"	2	"	38	58	22	20
4	"	"	3	B	15	59	11	30
5	HOOC	"	3	C	5	62	8	30
6	"	"	4	D	5	62	0	38
7	"	10 ⁻³ M	3	B	70	30	30	40

b) Réduction de l'acide I (X=Cl, Br, I) par Li dans NH₃

Les conditions sont celles de la méthode A. Les seuls produits de réduction sont les acides II, III, IV avec comme rendements par rapport à l'acide ayant réagi :

Tableau 2

X	II	III	IV	%conversion de I
Cl	62	0	38	95
Br	7	12	81	92
I	0	15	85	90

Avec 2 Atg Li/mole de I seul le pourcentage relatif III/IV est modifié, devenant 1/1. Les résultats obtenus pour X=Br ne changent pas sensiblement quand on remplace Li par Na.

c) Réduction de l'acide I (X=Cl) par M (Li, Na, K, Ca) dans NH₃

L'influence du contre-ion métallique sur les propriétés d'anions ou de radicaux anions a été très étudiée dans les solvants oxygénés (5) et parfois dans l'ammoniac liquide (6).

Les conditions sont celles de la méthode A, et les produits de réduction sont les mêmes que ci-dessus, avec, comme rendements en acide II sur l'acide I ayant réagi :

Tableau 3

M	Li	Na ^(Y)	Na	K	Ca
II	62	46	37	29	63

(Y) Essai effectué sur le sel de lithium de I

d) Réduction de l'acide I (X=Cl) par Li dans un mélange NH₃-THF

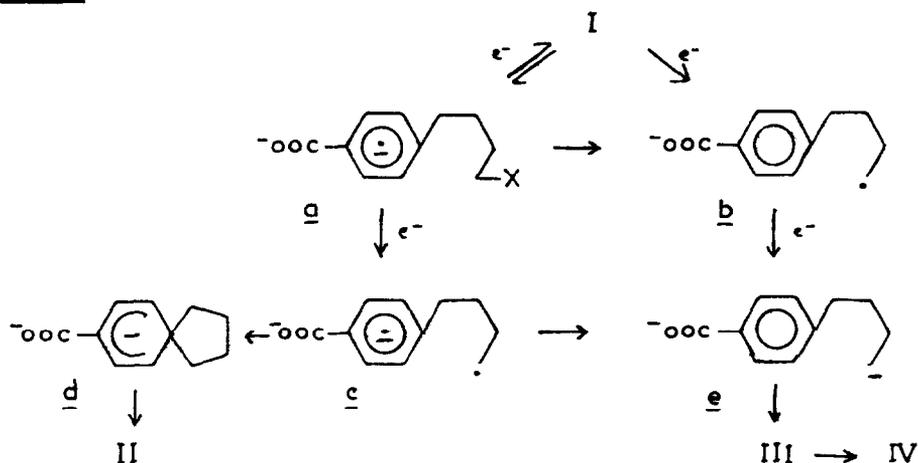
Les conditions sont celles de la méthode A. Les rendements en II sur I ayant réagi sont :

Tableau 4

NH ₃ /THF	4/1	2/1	1/1	1/5
II	60	70	70	70

Avec le sodium et un mélange 1/1 de NH₃/THF on obtient 48% d'acide II. Les autres produits de réduction sont les acides III et IV.

Discussion



On n'isole pas du tout d'acide V, même quand la réduction est très incomplète (exp. 3,7). S'il n'y a pas une différence énorme dans les vitesses de déshalogénéation de I et V, ceci signifie que l'acide IV n'est pas formé à partir de V. Par contre les réductions incomplètes fournissent de l'acide III (par e), qui est donc probablement un intermédiaire sur le chemin conduisant à IV.

Parmi les diverses voies envisageables d'accès à II, la cyclisation aromatique radicalaire (de b), ou anionique (de e), ou la substitution nucléophile de l'halogène par (Ar⁻) ou (Ar[•]), sont lentes par rapport au couplage radical-radical-anion dans c (7 et réf. citées) et au transfert d'électrons.

L'insensibilité à l'addition d'alcool semble indiquer que la protonation est une étape lente. On note une variation du taux d'alcoylation en fonction de l'halogène, non observée pour l'alcoylation intermoléculaire du naphthalène sodium préalablement préparé dans le DME (7), mais ici la nature et l'environnement du radical-anion aromatique sont différents, et sa formation même est une étape dans la suite de réactions.

Il peut y avoir compétition entre les chemins conduisant à II d'une part, à III et IV d'autre part, au niveau de I ($I \rightarrow \underline{a}$ et $I \rightarrow \underline{b}$) et au niveau de \underline{a} ($\underline{a} \rightarrow \underline{c}$ et $\underline{a} \rightarrow \underline{b}$) ; \underline{c} conduit à II et peut-être à III et IV, mais à ce stade il n'y a plus d'influence de l'halogène. \underline{b} conduit normalement à \underline{e} puis à III et IV. Les chemins $\underline{b} \rightarrow \underline{c}$ et $\underline{e} \rightarrow \underline{c}$ ne semblent pas être suivis dans ces conditions, car on n'observe pas de II dans le cas de l'iode.

Les résultats obtenus sont en accord avec une compétition au niveau de I, les liaisons C-I étant plus réductibles que C-Br et C-Cl. Si la compétition se fait seulement au niveau de \underline{a} , il faut que $\underline{a} \rightarrow \underline{b}$ l'emporte de plus en plus sur $\underline{a} \rightarrow \underline{c}$ quand on passe de Cl à I. Il se pourrait même qu'avec Cl $\underline{a} \rightarrow \underline{b}$ ne soit pas possible.

En ce qui concerne l'influence du métal, on sait que la diminution du champ cationique quand on passe de Li à K ou la dilution (exp.7) déplacent l'équilibre paires d'ions séparés par le solvant-ions libres, vers ces derniers (5,6), ce qui accélérerait (8) les transferts d'électrons ($\underline{a} \rightarrow \underline{b}$ et $\underline{c} \rightarrow \underline{e}$). Cependant l'effet du contre-ion sur le pouvoir réducteur de l'électron et la stabilité de l'anion (\underline{e}) pourraient bien intervenir en sens opposé. En tout cas l'effet observé est net : diminution de II quand le métal passe de Li à K.

Quand l'ammoniac est remplacé par le THF, il n'y a plus de solvatation des anions et on comprend que cet effet ralentisse le passage par \underline{e} , dont la charge est localisée, et augmente la proportion de II.

L'étude se poursuit pour obtenir des informations sur les réductibilités relatives des noyaux et des halogénures RX et sur la possibilité de transferts électroniques intramoléculaires à cette distance (9).

Nous tenons à remercier tout particulièrement MM.J.C. Chottard et M. Barreau pour les suggestions précieuses qu'ils ont faites au cours de très nombreuses discussions.

Bibliographie

- 1 - M. Julia et B. Malassiné, Tetrahedron Letters, 1971, 987.
J.C. Chottard et M. Julia, Tetrahedron Letters, 1971, 2561.
- 2 - Yao-Ming Cheng, Jung-Ung Rhee et E. Grovenstein, Abstracts IUPAC Boston, 1971, p. 112.
- 3 - H. Van Bekkum, C.B. Van den Bosch, G. Van Minnen-Pathuis, J.C. de Mos et A.M. Van Wijke, Recueil Tr. chim. P.B., 1971, 90, 137 et références citées.
- 4 - B.R. Baker, T.J. Schwan, J. Novotny et Beng Thong Ho, J. Pharm. Sci. 1966, 55 (3), 295.
- 5 - a M. Szwarc "Carbanions, Living polymers and Electron transfer processes", Wiley Interscience 1968.
b E.T. Kaiser et L. Kevan Ed. "Radical Ions" Wiley Interscience 1968.
- 6 - J.P. Pascault et J. Golé, Journal de Chimie Physique, 1971; 68, 453
- 7 - J.F. Garst, Accounts of Chem. Res., 1971, 4, 400 et références citées.
- 8 - N. Hirota, R. Carraway et W. Schook, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 3611.
- 9 - D.J. Cram et C.K. Dalton, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1268 et réf. 5b, p. 263
W.D. Closson, S. Ji et S. Schulenberg, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 650.