

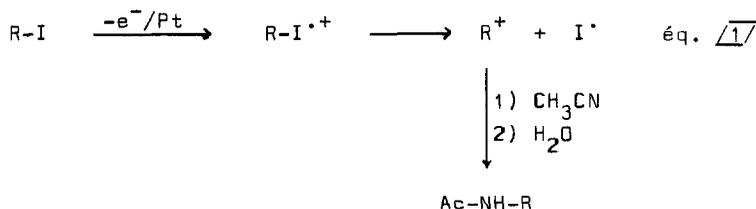
OXYDATION ELECTROCHIMIQUE D'IODURES D'ALKYLE PRIMAIRE
MECANISME DE LA FORMATION DES PRODUITS

André LAURENT, Eliane LAURENT et Robert TARDIVEL
Lab. de Chimie Organique III, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE

(Received in France 15 October 1973; received in UK for publication 19 October 1973)

Par suite de la faible stabilité thermodynamique des carbocations primaires, peu de réactions, en solution, sont susceptibles d'engendrer ce type d'intermédiaire.

Cependant, d'après certains résultats de la littérature, il semble que l'électrooxydation des halogénures puisse être une source de carbocations primaires. En effet, MILLER et HOFFMANN (1) ont proposé la formation d'un carbocation dans l'oxydation anodique de quelques iodures en solution dans l'acétonitrile :



Par ailleurs, l'électrolyse du bromure de n-propyle, en solution dans le méthanol, conduit à la formation de quantité importante de cyclopropane (78%). Ce résultat a été interprété par KEATING et SKELL comme la conséquence de la formation d'un carbocation primaire libre (2). Nous rapportons les résultats que nous avons obtenus au cours de l'électrooxydation de quelques iodures d'alkyle primaire, en solution dans l'acétonitrile et nous montrons que, dans nos conditions, il ne se forme pas de carbocation primaire.

Tableau I : Par électrolyse des iodures de n-propyle et de n-butyle, il se forme environ 40% de produit résultant d'une migration d'hydrogène. Une distribution comparable des produits se retrouve dans la trifluoroacétolyse du tosylate de n-propyle (3) ; par contre, l'électrolyse des acides correspondants ne fournit que les amides de transposition (4).

Tableau II : Nous pouvons constater à nouveau, pour le système isobutylique, une similitude de résultats entre la trifluoroacétolyse (5) et l'électrolyse de l'iodure : absence de produit de substitution primaire et migration majoritaire

Tableau I

$R-CH_2-CH_2-X$		\longrightarrow	$R-CH_2-CH_2-Y$	+	$\begin{matrix} R \\ \\ CH_3-CH-Y \end{matrix}$	Réf.
$R=CH_3$	} $X=I$	$\xrightarrow[-e^-/Pt]{CH_3CN}$	60%		40%	présent travail
$R=Et$			58%		42%	
$R=CH_3$	$X=OTs$	$\xrightarrow{CF_3CO_2H}$	58%		42%	(3)
$R=CH_3$	} $X=CO_2^-$	$\xrightarrow[-2e^-/Pt]{CH_3CN}$			$\sim 100\%$	(4)
$R=Et$					$\sim 100\%$	

Tableau II

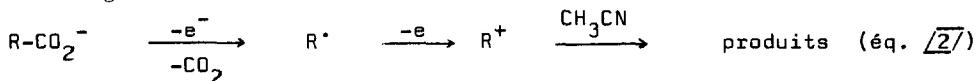
$(R)_2CH-CH_2-X$		\longrightarrow	$\begin{matrix} R-CH-CH_2-R \\ \\ Y \end{matrix}$	+	$\begin{matrix} R \\ \\ R-C-CH_3 \\ \\ Y \end{matrix}$	Réf.
$R=CH_3$	} $X=I$	$\xrightarrow[-e^-/Pt]{CH_3CN}$	12%		88%	présent travail
$(R)_2=(CH_2)_5$			16%		79% (*)	
$R=CH_3$	$X=OTs$	$\xrightarrow{CF_3CO_2H}$	20%		80%	(5)
$R=CH_3$	} $X=CO_2^-$	$\xrightarrow[-2e^-/Pt]{CH_3CN}$	53%		47%	(4)
$(R)_2=(CH_2)_5$			55%		45%	

(*) 5% d'un produit non identifié.

Note : Les rendements en amides, lors de l'oxydation des iodures, sont de l'ordre de 70%.

de l'hydrogène. Par contre, dans l'électrolyse de l'acide correspondant, les produits de migration de l'hydrogène et du méthyle se forment en proportions équivalentes (4).

Rappelons que l'électrolyse des acides fait intervenir la formation d'un carbocation (éq. 27) tandis qu'il est bien établi que les produits de solvolysse des systèmes primaires se forment par deux voies concurrentes : participation du solvant (k_s) et participation d'un groupe voisin (k_Δ).



Ces comparaisons laissent supposer que le mécanisme de l'électrolyse des iodures est plus proche de celui de la trifluoroacétolyse que de celui de l'électrolyse des acides. En conséquence, le précurseur des produits dans l'électrolyse des iodures primaires ne nous semble pas être le carbocation, mais le radical-cation. La coupure de la liaison C-I⁺ résulterait alors, soit d'une participation d'un groupe voisin, soit d'une attaque nucléophile du solvant (figure 1).

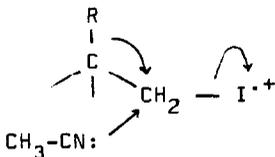
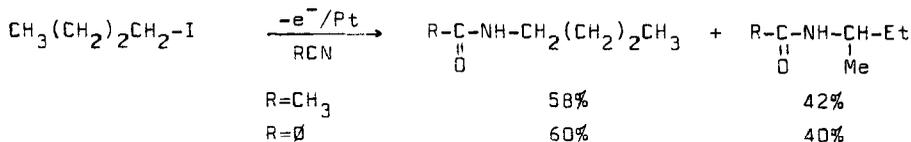


Figure 1

Dans une précédente publication (6), nous avons montré que l'électrolyse de l'iodure de β -phényléthyle- α,α - d_2 conduisait à un mélange formé en quantités égales d'amides α et β dideutériés. Ce résultat, identique à celui de la trifluoroacétolyse du tosylate correspondant (7) peut s'interpréter par la participation du groupe phényle à la coupure de la liaison C-I⁺.

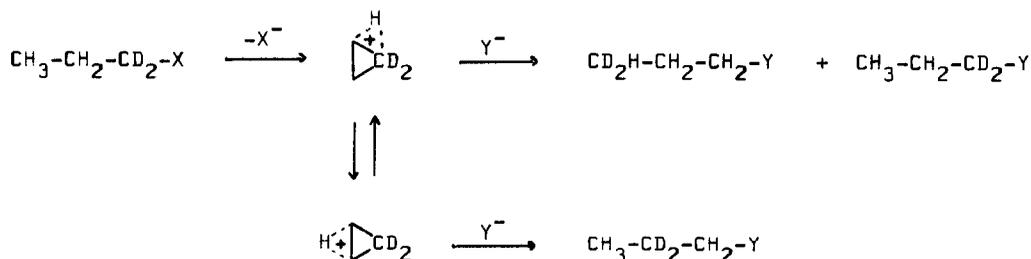
Le déplacement de l'atome d'iode par le solvant (figure 1), s'il se produit dans une étape lente, doit être sensible au pouvoir nucléophile de ce dernier ; un changement de solvant doit donc influencer la distribution des produits. Bien que le benzonitrile soit moins nucléophile que l'acétonitrile (8)(*), les résultats des expériences dans le benzonitrile et dans l'acétonitrile sont identiques



Il en résulte que l'étape de formation des produits est une étape à faible énergie d'activation. Cette étape peut être l'attaque du solvant, soit sur le radical cation, soit sur le carbocation primaire. Nous avons levé cette ambiguïté en électrolysant l'iodure de n-propyle-1,1- d_2 . En effet, il est bien connu que

(*) - Nous avons pu montrer (9) que le benzonitrile réagit avec le cation tertio-butyle 7 fois moins vite que l'acétonitrile.

l'ionisation de ce système, soit par formation du carbocation primaire, soit par participation du groupe méthyle, conduit à des intermédiaires cyclopropanes protonés dont l'équilibration entraîne une distribution du deutérium dans les composés n-propyliques formés (10, 11) :



Par analyse du spectre de masse du N-propylacétamide isolé, nous avons pu montrer qu'au moins 98% du deutérium est localisé sur le carbone C-1. Il en résulte que le N-propylacétamide se forme uniquement par attaque du solvant sur le radical cation correspondant.

En conclusion, l'électrolyse des iodures d'alkyle primaire ne semble pas conduire à la formation du carbocation primaire ; le radical cation évolue (figure 1), soit par participation d'un groupe voisin, soit par attaque directe du solvant dans un processus à faible énergie d'activation.

REFERENCES

- 1 - L.L. MILLER et A.K. HOFFMANN, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 593.
- 2 - J.T. KEATING et P.S. SKELL, J. org. chem., 1969, 34, 1479.
- 3 - C.C. LEE et W. KAO-YING CHWANG, Canad. J. chem., 1970, 48, 1025.
- 4 - J.M. KORNPBST, A. LAURENT et E. LAURENT-DIEUZEIDE, Bull. Soc. chim., 1968, 3657, et B. JACQUET, Thèse 3ème cycle, Lyon, 1971
- 5 - I.L. REICH, A. DIAZ et S. WINSTEIN, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 5635.
- 6 - A. LAURENT et R. TARDIVEL, C.R. Acad. Sc., 1971, 272, 8, série C.
- 7 - J.E. NORDLANDER et W. DEADMAN, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 1590.
- 8 - M. LILER et Dj. KOSANOVIC, J. chem. Soc., 1958, 1084.
- 9 - R. TARDIVEL, Thèse, Lyon, 1973.
- 10 - Carbonium ions, G.A. OLAH et P. v R. SCHLEYER, Wiley, 1970, 530.
- 11 - C.C. LEE, S. VASSIE et E.C.F. KO, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 8931.