

α -CHLORATION DE BROMURES D'ALKYLE PAR

LE PENTACHLORURE D'ANTIMOINE

J.L. LUCHE, J. BERTIN, H.B.KAGAN*

(Laboratoire de Synthèse Asymétrique, ERA n° 070395-02 au C.N.R.S.)
(Bâtiment 420, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay 91405-ORSAY)

(Received in France 9 January 1974; received in UK for publication 21 January 1974)

Dans le but de comparer le comportement des composés d'insertion $SbCl_5$ -graphite (voir note suivante (1)) avec celui de $SbCl_5$ en solution nous avons été amenés, dans une première étape, à examiner les propriétés halogénantes de $SbCl_5$. On trouve, dispersées dans la littérature, diverses indications sur les propriétés de $SbCl_5$. Celui-ci, acide de Lewis puissant, a été utilisé comme catalyseur d'acylation électrophile par plusieurs auteurs (2, 3, 4) ainsi que pour l'halogénéation de composés aromatiques (5, 6, 7). Ses réactions avec des oléfines et des hydrocarbures aliphatiques ont été décrites très récemment (8, 9, 10, 11). Nous avons constaté, pour notre part, que $SbCl_5$ transforme efficacement les bromures d'alcoyle en chlorobromures d'alcoyle, ce qui constitue une excellente méthode de synthèse de ces dihalogénures vicinaux relativement peu accessibles.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant :

6,6 mmoles de $SbCl_5$ dans 20ml de CCl_4 sont versés avec agitation sur une solution de 6,6 mmoles de bromure d'alcoyle dans 50ml de CCl_4 . L'agitation est continuée pendant 15-30 min. et on verse sur $Na_2S_2O_3$ aqueux. La couche organique est séparée et lavée par $NaHCO_3$ à 5% puis $NaCl$ saturé, séchée et le solvant distillé. Le mélange réactionnel est analysé par CPV et les produits identifiés par RMN, IR, spectrométrie de masse et comparaison avec des échantillons de référence.

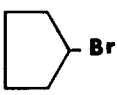

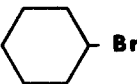
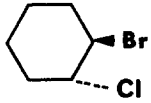
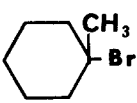
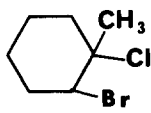
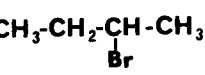
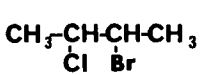
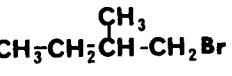
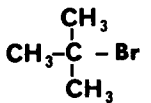
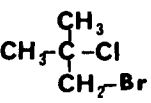
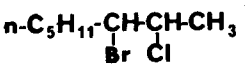
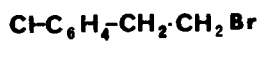
Nous avons constaté une réactivité très différente des halogénures d'alcoyle selon la nature de l'halogène et nous avons limité notre étude aux bromures.

Les bromures primaires sont inertes dans les conditions standard précédentes, tandis que les bromures secondaires et tertiaires conduisent aux bromochlorures vicinaux avec des rendements élevés. Les principaux résultats sont groupés dans le tableau I, les rendements oscillent entre 60 et 98%.

Un sous produit mineur de ces réactions résulte de l'échange d'halogène, avec formation de l'analogue chloré du corps de départ. Cette réaction devient prédominante quand le solvant

TABLEAU I

Les rendements sont déterminés par CPV (appareil Carlo Erba Fractovap, Carbowax 20 M 20% 1 ou 3m, N₂ gaz vecteur) et pesée des produits isolés.

Produit initial R-Br	Dihalogénure	R-Br récupéré	R-Cl
1 	 98%	< 1%	1%
2 	 81%	1%	1%
3 	 74%	< 1%	25%
4 CH ₃ (CH ₂) ₃ -Br	0%	80%	20%
5 	 thréo + érythro 92%	5%	3%
6 	0%	85%	15%
7 	 ** 79%	2%	≤19% *
8 n-C ₅ H ₁₁ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ -Br	 thréo + érythro 61%	<1%	13%
9 C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -Br	 *** ortho + para 95%	2%	< 1%

*Une quantité indéterminée de produit est perdue au cours de l'évaporation du solvant (CCl₄)

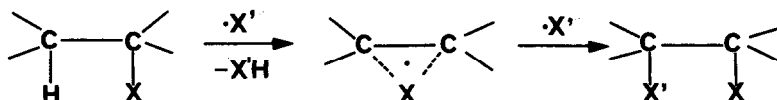
**D'après le spectre de RMN du proton (12) et du ¹³C (17).

***Le produit d'halogénéation sur la chaîne latérale n'est pas décelable.

utilisé est le chloroforme. On remarque dans les exemples 3, 7, 8 une migration 1,2 de l'halogène.

La réaction est stéréospécifique pour les deux bromures cycliques examinés, il se forme exclusivement le bromochlorure trans. En série acyclique (exemples 5 et 8) nous obtenons le mélange thréo-érythro en quantités sensiblement équivalentes.

Dans l'immédiat nous n'avons pas établi avec certitude le mécanisme de l' α -chloration. On peut penser à un mécanisme radicalaire, par analogie avec la chloration des hydrocarbures par $SbCl_5$ où un tel mécanisme est proposé par Kovacic et Chang (9) et par Fukui et coll (13). D'autre part, Thaler (14) et Skell (15, 16) ont montré que la photohalogénéation d'halogénures s'effectue en α , ce qui a été interprété comme l'indice de la formation transitoire d'un radical ponté halogéné. Notons que dans cette réaction des mélanges de produits sont fréquents.



D'un autre côté un mécanisme ionique ne serait pas incompatible avec le caractère très électrophile de $SbCl_5$. Il expliquerait l'halogénéation facile du noyau aromatique dans le cas du bromure de phényléthyle (expérience 9, Tableau I). Dans le mécanisme ionique il est également nécessaire de faire intervenir un intermédiaire ponté (ion bromonium)(18) qui interpréterait bien la formation des bromochlorures trans en série cyclique.

Nous poursuivons actuellement nos travaux par l'étude du mécanisme de la réaction et ses applications en synthèse.

Nous remercions MM. JULLIEN et collaborateurs pour des échantillons de références, et MM. MAZIERES et SETTON pour de nombreuses et fructueuses discussions.

REFERENCES

1. J. BERTIN, J.L. LUCHE, H. KAGAN, note suivante.
2. N. MASATOMO, S.FUMIYAKI, Y.MASAKATSU, T.NIICHIRO, Chem. Lett., 1133(1972) C.A. 78, 57172, (1973)
3. I.P.TSUKERMAVIK, N.V.VEBER, Dokl Akad Nauk SSSR, 180, 892 (1968); C.A. 69, 86530 (1968).
4. O.C.DERMER, D.M.WILSON, F.M.JOHNSON, V.H.DERMER, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2881 (1941).
5. P.KOVACIC, A.K.SPARKS, J. Org. Chem., 28, 972 (1963).

6. R.CORRIU, C.COSTE, Tetrahedron, 25, 4949 (1969).
7. P.KOVACIC, A.K.SPARKS, J. Org. Chem., 26, 2541 (1961).
8. S.UEMURA, O.SASAKI, M.OKANO, Chem. Comm., 1064, (1971).
9. P.KOVACIC, J.H.C.CHANG, J. Org. Chem., 36, 3138 (1971).
10. E.KRAUSE, US Patent 1667 831 (1928) C.A., 22, 3171 (1928).
11. B.L.MOLDAVSKI, S.E.LIVSHITZ, Dokl Akad Nauk SSSR 1, 507, (1935). C.A. 29, 4731 (1935).
12. H.J.HAGEMAN, E.HAVINGA, Rec. Trav. Pays Bas, 85, 1141 (1966).
13. S.K.FUKUI, T.KAWAMURA, T.MASUDA, K.MOROKUMA, Tet. Lett. 433 (1964)
14. W.THALER, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2607, (1963).
15. P.S.SKELL, D.L.TULEEN, P.D.READIO, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2849 (1963).
16. P.S.SKELL, R.R.PAVLIS, D.C.LEWIS, K.J.SHEA, J. Amer. Chem. Soc., 95, 6735 (1973).
17. M.SANGARE, G.LUKACS, H.KAGAN, J.BERTIN, J.L.LUCHE, Travaux inédits.
18. G.A.OLAH, J.M.BOLLINGER, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4744, (1967).