

REACTIFS EN INSERTION DANS LE GRAPHITE

REACTIVITE DU SYSTEME GRAPHITE-PENTACHLORURE D'ANTIMOINE

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

(Laboratoire de Synthèse Asymétrique, ERA n° 070395-02 au C.N.R.S.)

R. SETTON

(Laboratoire de Physicochimie Minérale)

(Bâtiment 420, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay 91405-ORSAY)

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

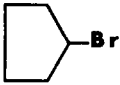
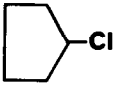

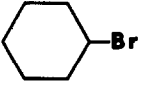
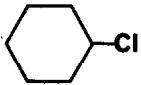
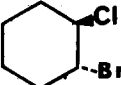
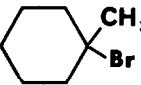
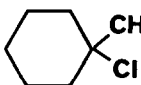
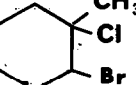
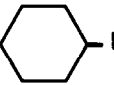
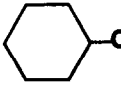
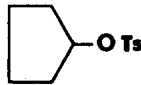
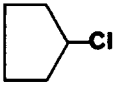
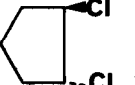
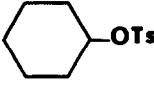
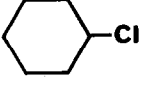
Bien que connus depuis longtemps (1), les composés d'insertion dans le graphite (composés lamellaires) ont reçu peu d'applications en chimie organique. Ils offrent pourtant des possibilités intéressantes dues à leur structure.

D'une part, l'insertion de composés volatils, hygroscopiques ou dégradables constitue un moyen de les rendre plus facilement manipulables et de les protéger vis-à-vis d'agents extérieurs tels que l'humidité atmosphérique (2). D'autre part, la réactivité des composés ainsi insérés peut être assez notablement modifiée. On peut ainsi espérer un accroissement de la sélectivité de certaines réactions. C'est ce que nous avons précédemment noté (3) dans le cas du système graphite-brome. Lalancette et coll (4) ont observé pour leur part une sélectivité remarquable du système graphite-anhydride chromique dans l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes.

Notre attention s'est tournée vers les composés d'insertion du pentachlorure d'antimoine, en particulier $C_{24}SbCl_5$, dont la préparation est facile (5). Ce produit se présente sous forme de paillettes noires, dont la stabilité à l'air est considérablement plus grande que celle de $SbCl_5$ pur. Dans la note précédente (6), la réaction de $SbCl_5$ sur les halogénures d'alcyle a été décrite. L'étude de cette réaction a été reprise avec $C_{24}SbCl_5$ (8).

Dans une expérience standard, l'halogénure est agité dans CCl_4 à température ambiante avec 1,5 à 2 équivalents de $C_{24}SbCl_5$ pendant 24 heures. Le mélange est filtré, hydrolysé ($Na_2S_2O_3$ aqueux), lavé ($NaHCO_3$), séché et le solvant évaporé. Le dosage des produits de la réaction est effectué par CPV (Fractovap Carlo Erba, colonne 1 ou 3 m Carbowax 20 M 20% N_2 gaz vecteur). Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-après.

Nos résultats expérimentaux font apparaître que la réaction prépondérante est dans la

	Produit de départ R-X	Monohalogénures		Dihalogénures
		R-Cl	R-X récupéré	
1	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ 98%	2%	—
2		 60%	5%	 35%
3		 62%	20%	 18%
4		 25%	—	 75%
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ 30%	70%	—
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{Br})\text{-CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Cl})\text{-CH}_3$ 98%	2%	—
7		 86%	14%	—
8	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OTs})\text{CH}_3$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ 15%	85%	—
9		 5%	90%	 5%
10		 22%	78%	—

majorité des cas, l'échange d'halogène. On notera cependant quelques exceptions (essais 2, 3 et 4) où le dihalogénure vicinal se forme en quantités importantes.

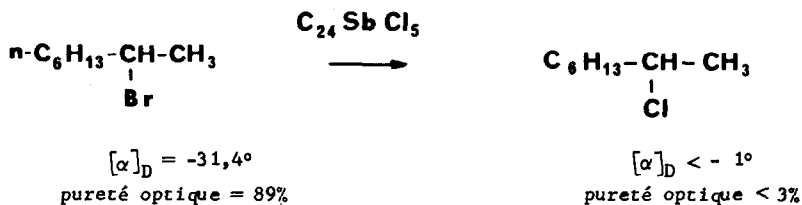
La réaction d'échange est la seule qui soit observée dans le cas des tosylates, pour lesquels le taux de conversion est toutefois faible. On remarquera enfin que les halogénures d'aryalcoyle donnent lieu à l'échange d'halogène sans attaque du noyau aromatique, ce qui constitue une différence notable avec ce qui est observé avec SbCl_5 en phase homogène (6).

Ces remarques font apparaître la modification importante de réactivité apportée par l'insertion de l'entité halogénante dans le réseau graphitique. Cette modification met en évidence la possibilité de deux réactions concurrentes de SbCl_5 sur les halogénures d'alcoyle.

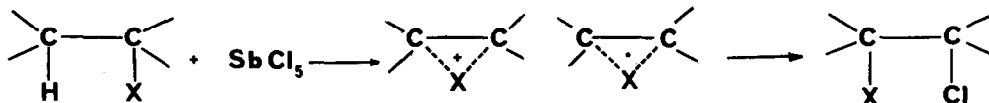
La première analogue à celle qui est décrite par Olah et coll (7), implique un mécanisme ionique conduisant à un carbocation.



L'échange d'halogène peut alors se produire dans une deuxième étape. Ce mécanisme est en accord avec la racémisation que nous avons observée au cours de l'échange d'halogène, sur le (-) bromo-2 octane.



La seconde réaction, dont nous n'avons pu préciser la nature ionique ou radicalaire ((6) et références citées), consisterait en une attaque du carbone en α de l'atome d'halogène.



Ces deux processus peuvent être compétitifs et seraient plus ou moins favorisés par la nature du substrat, les conditions de la réaction. Mais le facteur qui apparaît particulièrement important pour favoriser l'un ou l'autre est la présence du graphite.

Bien que son rôle soit encore inexplicé, nos résultats nous amènent à considérer que le réseau graphitique de $\text{C}_{24}\text{SbCl}_5$ n'agit pas seulement comme transporteur de réactif, mais également par ses propriétés physicochimiques ou électroniques. D'autres exemples de tels effets

sont actuellement à l'étude sur divers réactifs en insertion.

Nous remercions M. MAZIERES pour ses nombreuses critiques et suggestions.

REFERENCES

1. P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. VIII, Masson et Cie, 388, (1968).
2. par exemple SbF_5 inséré dans le graphite : J.M. LALANCETTE, J. LAFONTAINE, Chem. Comm., 815, (1973).
3. A. PAGE-LECUYER, J.L. LUCHE, H.B. KAGAN, G. COLIN, C. MAZIERES, Bull. Soc. Chim. 1690, (1973).
4. J.M. LALANCETTE, G. ROLLIN, P. DUMAS, Can. J. Chem., 3058, (1972).
5. J. MELIN, A. HEROLD, C.R. Acad. Sci. Paris, 269, 877, (1969).
6. J.L. LUCHE, J. BERTIN, H.B. KAGAN, note précédente.
7. G. OLAH, E.B. BAKER, J.C. EVANS, W.S. TOLGYESI, J.S. Mc INTYRE, I.J. BASTIEN, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1360 (1964).
8. $C_{24}SbCl_5$ peut être également utilisé comme réactif d'halogénéation des oléfines, des cétones des carbures aromatiques. Nos travaux concernant ces réactions seront présentés ultérieurement.