

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
DE LA REACTIVITE NUCLEOPHILE DE RADICAUX-ANIONS
DE DERIVES NITROSO

Michel P. Crozet, Ello Flesia et Jean-Marie Surzur

Université d'Aix-Marseille III - Laboratoire de chimie organique B
associé au CNRS LA 126 - rue H. Poincaré 13397 MARSEILLE CEDEX 4

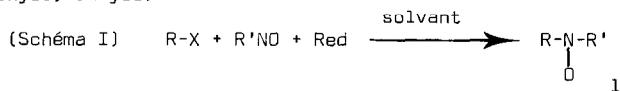
Marc Boyer et Paul Tordo

Université de Provence - Laboratoire de chimie organique physique
rue H. Poincaré 13397 MARSEILLE CEDEX 4

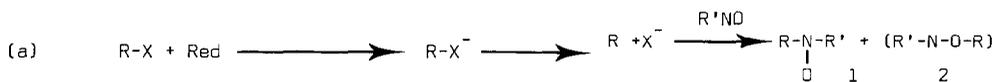
(Received in France 15 September 1975; received in UK for publication 10 November 1975)

De nombreux travaux récents (1) ont montré que certaines réactions de substitution nucléophile au niveau d'un atome de carbone évoluent suivant un mécanisme en chaîne faisant intervenir des radicaux-anions et des radicaux neutres. La résonance paramagnétique électronique (RPE) a permis de démontrer dans quelques cas le passage par des radicaux-anions (2) et des radicaux neutres (3)

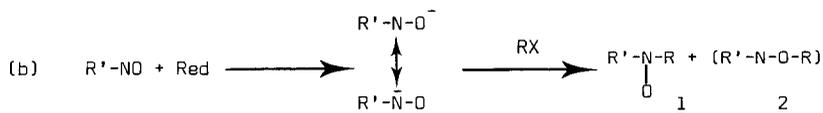
Nous avons observé (4) par RPE des radicaux nitroxyde 1 en effectuant suivant le schéma I le mélange en solution d'un halogénure d'alkyle R-X et d'un réactif nucléophile (RS^- , RO^- , NH_2^- , H^-) ou d'un système réducteur (Red) tel que les solutions Na-DME ou Na-HMPT en présence d'un dérivé nitroso R'NO classiquement utilisé pour le piégeage des radicaux alkyle (R'=t-butyle, phényle, duryle)



Si le réducteur est un réactif nucléophile classique, on peut envisager le mécanisme (a)



On pourrait conclure d'après ces résultats comme l'ont suggéré Bank et Noyd (3a) à la formation de radicaux libres dans une substitution nucléophile typique, la première étape du mécanisme (a) étant la même que celle du mécanisme décrit pour les réactions de substitution procédant par transfert monoélectronique (1,2,3). Toutefois, le fait que nous n'ayons observé les radicaux nitroxyde 1 qu'avec les halogénures R-X primaires et secondaires (les halogénures de phényle, de tertibutyle et de néopentyle donnant le radical-anion du dérivé nitroso avec d'autres signaux peu résolus) semblait mal s'accorder avec cette possibilité. D'autre part, la comparaison des potentiels de réduction des dérivés nitroso (5a) ($\text{ONNO} \quad E_{1/2} = -0,1 \text{ v}$) et halogénés (5b) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{X}$, X=Cl, Br, I $E_{1/2} = -2,7, -2,08, -1,67 \text{ v}$) suggérait la possibilité d'évolution suivant le mécanisme (b).



une compétition entre les mécanismes (a) et (b) pouvant avoir lieu dans des substitutions par transfert monoélectronique

Le mécanisme (b) faisant intervenir un radical-anion comme réactif nucléophile a été jusqu'à maintenant difficile à mettre en évidence.

La plupart des radicaux-anions décrits sont de bons réducteurs (6a) et de mauvais nucléophiles (6b) Ils réagissent par combinaison avec les radicaux neutres formés par réduction des dérivés halogénés (7) A notre connaissance, seul le radical anion superoxyde O_2^- peut se comporter comme un réactif nucléophile (7 d,e)

Pour trancher entre la voie (a) ou la voie (b) il nous semblait nécessaire de disposer d'un dérivé nitroso devant conduire par ces deux voies à des mélanges de radicaux 1 et 2 de compositions très différentes

Le tri-tert-butyl-2,4,6 nitrosobenzène pouvait dans cette optique constituer un excellent modèle

Les travaux de Terabe et Konaka (8) ont montré que ce piège à radicaux conduit essentiellement à des radicaux nitroxyde 1 lorsque le radical piégé est primaire, à un mélange de radicaux nitroxyde 1 et anilino 2 pour un radical secondaire et à des radicaux anilino2 pour un radical tertiaire

D'autre part, on peut s'attendre à ce que le radical-anion du tri-tert-butyl-2,4,6 nitrosobenzène s'il est nucléophile, soit un réactif très régiosélectif, l'encombrement stérique très important au niveau de l'atome d'azote devant favoriser la formation de radicaux anilino 2 Dans le tableau I sont rapportés les résultats obtenus à partir de composés R-X, d'une part en utilisant un mode de formation non ambigu de radicaux R (9) (mode A) et d'autre part en soumettant ces composés R-X à un agent réducteur ou nucléophile (mode B) en présence de tri-tert-butyl-2,4,6 nitrosobenzène

Tableau I

Nature du radical observé en présence du tri-tert-butyl-2,4,6 nitrosobenzène

N° expérience	R-X	Mode expérimental	Radical observé
1	CH ₃ I	A	<u>1</u>
		B ₁	<u>2</u> + (traces de <u>1</u>)
		B ₂	<u>2</u> + (traces de <u>1</u>)
2	CH ₃ CH ₂ I	A	<u>1</u>
		B ₁	<u>2</u> + (traces de <u>1</u>)
		B ₂	<u>2</u>
3	(CH ₃) ₂ CHI	A	<u>2</u> + <u>1</u>
		B ₁	<u>2</u>
		B ₂	<u>2</u>
4	CH ₃ CH=CH-CH ₂ Cl	B ₁	<u>2</u>
		B ₂	<u>2</u>

N° expérience	R-X	Mode experimental	Radical observé
5	CH ₂ =CH-CH(CH ₃)Cl	B ₁	<u>2</u>
		B ₂	<u>2</u>
		A	<u>1</u>
6	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	B ₁	<u>2</u> + <u>1</u>
		B ₂	<u>2</u> + <u>1</u>
7	(C ₆ H ₅) ₃ C-Cl	B ₁	<u>2</u> + (C ₆ H ₅) ₃ C
		B ₃	<u>2</u> + (C ₆ H ₅) ₃ C
8	p-O ₂ N-C ₆ H ₄ CH ₂ Cl	B ₃	<u>1</u>
		B ₄	<u>1</u>

Notes A (suivant la méthode décrite dans (9))

B₁ Red = solution de Na-DME ou Na-HMPT

B₂ Red = RS⁻Na⁺ dans le DMF ou le HMPT (RS⁻ = C₆H₅S⁻, C₅H₁₁S⁻ ou CH₂=CH CH(CH₃)SCH₂CH₂S⁻)

B₃ RS⁻Na⁺ dans le mélange DMF-benzène (1/5) ou le benzène

B₄ Red = Cu-CNC₆H₁₁ dans le benzène suivant la méthode décrite dans (10)

Les constantes de couplage hyperfines sont en accord avec celles déjà décrites dans (8)

La mise en évidence de radicaux différents (expériences 1 à 5) suivant qu'on utilise un mode A ou B permet d'écartier définitivement la voie (a) comme processus majoritaire lors de la réaction d'un dérivé halogéné et d'un des réactifs nucléophiles ou réducteurs utilisés dans cette étude en présence d'un dérivé nitroso. La formation préférentielle de radicaux anilino 2 ne peut être interprétée que par la voie (b) et la grande régiosélectivité du radical-anion du tri-tert-butyl-2,4,6 nitroso benzène. Les expériences 4 et 5 sont en accord avec une substitution nucléophile par le radical-anion. En effet, les radicaux anilino 2 sont différents dans chacune de ces expériences ils résultent d'une substitution sans transposition allylique. Ceci ne serait pas le cas s'ils résultaient du piégeage d'un radical neutre intermédiaire. Les résultats des expériences 7 et 8 viennent en fait renforcer cette proposition puisqu'il s'agit de substrats aisément réductibles qui conduisent à la formation de radicaux (1a et 11) et évoluent suivant la voie (a). Le bromure de benzyle pourrait à un degré moindre réagir de cette façon (E1/2 = -1,329 v) (12). Les expériences 6 et 8 indiquent également que les nitroxydes sont observables en milieu réducteur.

En conclusion, les résultats précédents mettent en évidence une limite de la méthode des nitroxydes faisant intervenir le piégeage de radicaux par des composés nitroso classiques lorsque des processus de transfert monoélectronique sur ces mêmes composés sont envisageables. Par contre, ils soulignent l'intérêt du tri-tert-butyl-2,4,6 nitroso benzène pour l'étude de la formation de radicaux neutres dans des processus de transfert monoélectronique. Enfin ces résultats s'accordent avec l'existence d'une réaction de substitution nucléophile dans laquelle le réactif nucléophile serait un radical-anion d'un dérivé nitroso. D'autres mécanismes plus complexes tels que ceux faisant intervenir l'alkylation d'un dianion ou d'une hydroxylamine intermédiaires ne semblent pas pouvoir être retenus.

Remerciements Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide attribuée dans le cadre de l'Action Thématique Programmée "Intermédiaires à courte durée de vie" et Monsieur le Professeur N Kornblum pour les discussions sur ce travail

BIBLIOGRAPHIE

- 1) a - N Kornblum, R E Michel et R C Kerber, J amer chem Soc., 1966, 88, 5660 et 5662,
b - G.A Russell et W C Danen, *ibid*, 1966, 88, 5663.
c - B O. Coniglio, D E Giles, W.R Mc Donald et A.J Parker, J chem Soc., B, 1966, 152
d - N Kornblum, S D. Boyd et N Ono, J amer chem Soc , 1974, 96, 2580 et réf citées.
e - M. Barreau et M Julia, Tetrahedron Letters, 1973, 1537
f - J.A Zoltewicz et T M Oestereich, J amer chem Soc., 1973, 95, 6863
g - J F Bunnett et X Creary, J org. Chem., 1974, 39, 3612 et réf citées
h - D F De Tar et D M Coates, J. amer chem Soc , 1974, 96, 942
i - J V Hay, T Hudlicky et J F Wolfe, *ibid*, 1975, 97, 374
- 2) G.A Russell et W C Danen, *ibid*, 1968, 90, 347
- 3) a - S. Bank et D A Noyd, *ibid*, 1973, 95, 8203
b - I Bil'kis et S.M. Shein, Tetrahedron, 1975, 31, 969 et références citées
- 4) M P. Crozet, E. Flesia et J-M Surzur, Communication au Annual Chemical Congress of the Chemical Society, York (G B) Avril 1975
- 5) a - J. Heyrovsky et P Zuman, Practical Polarography, Academic Press, London, 1968, p 208
b - G D Sargent, J N Eron et S. Bank, J. amer chem Soc , 1966, 88, 5363.
- 6) a - A Mathias et E Warhurst, Trans.Faraday Soc , 1962, 52, 942
b - N L Holy, Chemical Reviews, 1974, 74, 243
- 7) a - J F. Garst, J T Barbas et F E Berton, II, J amer chem. Soc , 1968, 90, 7159
b - G D Sargent et G A Lux, *ibid*, 1968, 90, 7160
c - D J. Morantz et E. Warhurst, Trans. Faraday Soc , 1955, 51, 1375
d - J San Fillippo, Jr., C I Chern et J S Valentine, J org. Chem., 1975, 40, 1678.
e - R A. Johnson et E.G Nidy, *ibid*, 1975, 40, 1680.
- 8) S Terabe et R Konaka, J chem. Soc., Perkin II, 1973, 369.
- 9) E Flesia et J-M Surzur, Tetrahedron Letters, 1974, 123
- 10) Y. Ito, T. Konoike et T Saegusa, *ibid*, 1974, 1287
- 11) K.A. Bilewitch, N N. Bubnov et O Y Okhlobystin, *ibid*, 1968, 3465
- 12) G. Klopman et R F Hudson, Helv. chem Acta, 1961,44, 1908 et 1914