

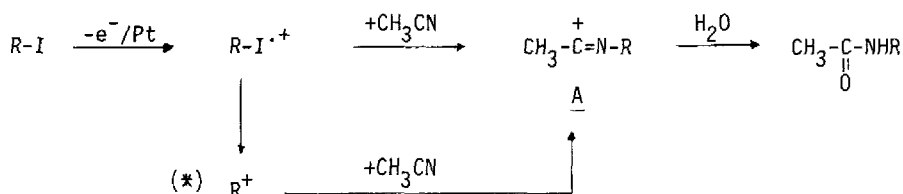
MISE EN ÉVIDENCE D'UNE ISOMÉRISATION D'IONS
ACÉTONITRILIUM AVEC LE SYSTÈME CYCLOPROPYLCARBINYLE

par E. LAURENT et R. TARDIVEL

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I, Laboratoire de Chimie Organique - E.R.A. CNRS 611
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

(Received in France 4 June 1976; received in UK for publication 22 June 1976)

Par oxydation anodique d'iodures d'alkyle en solution dans l'acétonitrile anhydre, il se forme des ions acétonitrilium A dont l'hydrolyse conduit à des N-alkylacétamides. Il a été précédemment montré que A résulte soit d'une addition du solvant sur un carbocation (1, 2), soit d'une attaque nucléophile du solvant directement sur le radical-cation initialement formé (3), schéma I :



(*) R^+ peut éventuellement se transposer avant de s'additionner sur le solvant.

Nous rapportons ici des résultats obtenus avec les iodures de cyclopropylcarbinyle et de cyclobutyle.

I - Electrolyses des iodures de cyclobutyle 1 et de cyclopropylcarbinyle 2 (4)

Pour des quantités d'iodure électrolysé et des temps d'électrolyse comparables, 1 et 2 conduisent à des mélanges des deux amides 3 et 4 de compositions voisines dans lesquels le N-cyclobutylacétamide 4 est largement majoritaire. Par contre, lorsque la quantité d'iodure 2 électrolysé est plus importante (correspondant à un temps d'électrolyse sensiblement triple), seul l'amide 4 est obtenu. Ces résultats sont inhabituels en regard de ceux connus dans la littérature. En effet, dans la plupart des réactions cationiques, les deux systèmes cyclopropylcarbinyle et cyclobutyle donnent la même distribution de produits (due au passage par un intermédiaire commun) dans laquelle la structure cyclopropylcarbinyle représente toujours environ 50 % des produits (6).

L'analogie de nos deux premiers résultats s'accorde bien avec le passage par un intermédiaire commun $C_4H_7^+$. La prédominance inhabituelle de la structure cyclobutanique dans notre cas peut avoir plusieurs causes :

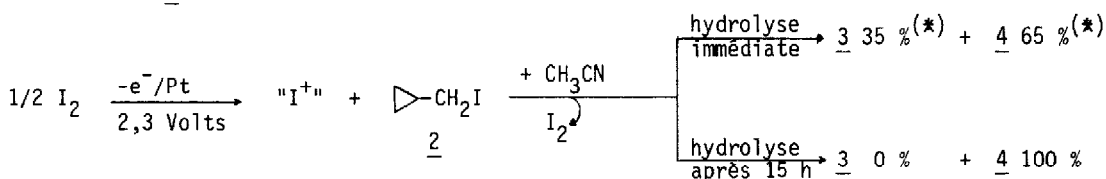
- un effet de solvant,
- l'existence d'un phénomène lié à la nature électrochimique de la réaction étudiée telle qu'une protection par l'électrode,

L'hypothèse d'un effet de solvant pour expliquer nos résultats est à éliminer à la suite des expériences de THOMALLA (8). En effet, le cyclopropylcarbinol et le cyclobutanol soumis à la réaction de RITTER dans l'acétonitrile conduisent au résultat classique de la littérature à savoir un mélange des amides 3 et 4 avec environ 50 % de 3. Pour pouvoir trancher entre les deux autres explications possibles, nous avons réalisé l'action des ions "I⁺" sur 2.

II - Action de "I⁺" sur l'iodure de cyclopropylcarbinyle 2

Par oxydation anodique de l'iode en solution dans l'acétonitrile, il y a formation d'ions "I⁺" (9). Il a été récemment montré (10) que par addition de "I⁺" sur les iodures d'alkyle, il y a instantanément libération d'iode. Après hydrolyse, on obtient des N-alkylacétamides de la même façon que par oxydation anodique des iodures d'alkyle, mais à la différence de l'électrooxydation des iodures, cette technique permet d'hydrolyser des ions acétonitrilium immédiatement après leur formation et sans qu'un "phénomène d'électrode" soit intervenu au moment de leur formation.

Nous avons donc réalisé l'oxydation anodique de 100 ml d'une solution d'iode (2×10^{-2} M dans $\text{CH}_3\text{-CN-LiClO}_4$ 0,5M). Après avoir transféré une quantité d'électricité correspondant à 2 Faradays/mole, le courant a été coupé et nous avons ajouté 25 ml d'une solution contenant 10^{-2} mole de 2 dans l'acétonitrile. Le résultat obtenu est le suivant :



(*) - dosage par RMN du ¹H avec application de la méthode statistique des moindres carrés.

Lorsque l'hydrolyse suit immédiatement l'addition de "I⁺", le produit cyclopropylcarbinyle représente 35 % des produits. Par contre, si l'hydrolyse est effectuée seulement 15 heures après le mélange des deux solutions (temps voisin de la dernière électrolyse), seul le composé 4 est présent, le rendement global en amides dans les deux cas restant sensiblement le même. Cette évolution de la proportion relative des produits 3 et 4 en fonction du temps confirme bien l'existence d'un phénomène d'isomérisation antérieur à l'hydrolyse. Par suite, nous pensons que la capture par le solvant du cation C_4H_7^+ engendré par oxydation anodique des iodures 1 et 2 conduit initialement à un mélange des deux ions nitrilium 5 et 6. L'observation finale du produit 4 majoritaire résulte du passage d'une distribution cinétique des ions acétonitrilium 5 et 6 à leur distribution thermodynamique par suite de la réversibilité de la formation de 5. Ces conclusions s'accordent bien avec les réactivités relatives des deux systèmes cyclopropylcarbinyle et cyclobutyle (11) et avec l'existence du phénomène d'isomérisation par retour interne bien connu dans les solvolyses du système cyclopropylcarbinyle (12, 13, 14).

La mise en évidence de cette isomérisation d'ions nitrilium pose le problème de la signification réelle des distributions de produits rapportées dans les expériences antérieures

(1, 2, 3). En fait, nous pensons que l'existence du phénomène relevé reste étroitement liée à la grande réactivité du système cyclopropylcarbinyle. En effet, l'observation de 4 comme produit thermodynamique dans nos conditions indique que le retour de l'ion 6 au cation $C_4H_7^+$ ne se produit pas. De plus, avec d'autres systèmes tels que le n-propyl ou octyl-2 une grande analogie dans la distribution des produits formés par électrolyse et par addition de "I⁺" (suivie d'une hydrolyse immédiate) peut être constatée (10). Ceci permet d'exclure le phénomène d'isomérisation d'ions nitrilium pour ce type de structure. Il apparaît néanmoins que nous avons mis en évidence une isomérisation d'ions nitrilium dans des conditions très douces. En effet, le seul autre exemple connu dans la littérature est l'isomérisation de l'homoadamantyl-3 acétonitrilium en adamantyl-1 carbinylacétonitrilium observée dans la réaction de RITTER sur l'adamantyl-1 carbinol (15). Dans ce dernier cas, en milieu acide et après 48 h de réaction à 15°C, l'isomérisation n'est pas complète ; par contre, dans nos conditions, en moins de 15 h, nous observons une isomérisation complète du système cyclopropylcarbinyle pourtant moins réactif que le système homoadamantyl-3 (16). Il faut souligner que les contre-ions sont différents : HSO_4^- dans la réaction de RITTER et ClO_4^- en ce qui nous concerne. Par suite, il semble que l'anion ClO_4^- facilite la réaction d'isomérisation et nous pensons que cela peut être dû à sa faible nucléophilie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - L.L. MILLER et A.K. KOFFMANN, J. amer. chem. Soc., 89, 593 (1967).
- 2 - A. LAURENT, E. LAURENT et R. TARDIVEL, Tetrahedron, 30, 3423 (1974).
- 3 - A. LAURENT, E. LAURENT et R. TARDIVEL, Tetrahedron, 30, 3431 (1974).
- 4 - Nous remercions le Dr D.J. PETERSON (5) (The Procter and Gamble Co. USA) de nous avoir fourni l'échantillon de 2 nécessaire à notre première étude. L'iodure 2 utilisé ultérieurement a été préparé par application de la méthode de RYNDON (19) au cyclopropylcarbinol, Rdt:38 %.
- 5 - D.J. PETERSON et M.D. ROBBINS, Tetrahedron letters, 2135 (1972).
- 6 - Pour revue : "Carbonium ions", K. WIBERG, B.A. HESS Jr. et A.J. ASHE III, G.A. OLAH et P. v R. SCHLEYER Ed., tome III, chap. 25 et 26, Wiley, N-Y. (1972).
- 7 - M. HANACK et M.J. SCHNEIDER, Angew. Chem. Intern. Edit., 6, 666 (1967).
- 8 - E. LAURENT et M. THOMALLA, résultats à paraître.
- 9 - L.L. MILLER, E.P. KUJAWA et C.A. CAMPBELL, J. amer. chem. Soc., 92, 2821 (1970).
- 10 - L.L. MILLER et B.F. WATKINS, Tetrahedron letters, 4495 (1974).
- 11 - par ex. : le β -naphtylsulfonate de cyclopropylcarbinyle réagit dans AcOH environ 200 fois plus vite que le β -naphtylsulfonate de cyclobutyle (12).
- 12 - D.D. ROBERTS, J. Org. chem., 35, 4059 (1970).
- 13 - K.L. SERVIS et J.D. ROBERTS, Tetrahedron letters, 1369 (1967).
- 14 - Compte tenu de l'existence du phénomène d'isomérisation par retour interne des dérivés cyclopropylcarbinyles, nous avons vérifié que 2 ne s'isomérisé pas en iodure de cyclobutyle.
- 15 - T. SASAKI, S. EGUCHI, T. TORU et K. ITO, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1820 (1970).
- 16 - On peut estimer que la structure cyclopropylcarbinyle est ~ 5 fois moins réactive en solvolysé que la structure homoadamantyle (17, 18).
- 17 - "Carbonium ions", R.C. FORT Jr., G. OLAH et P. v R. SCHLEYER Ed., tome IV, p. 1791, Wiley, N-Y (1973).
- 18 - K.L. SERVIS et J.D. ROBERTS, J. amer. chem. Soc., 86, 3773 (1964).
- 19 - H.N. RYNDON, Organic syntheses, 51, 44 (1971).