

OXYDATION DE L'ANION PHENYL-3 PROPANOATE-2,2 d₂
 ROLE DE L'ADSORPTION DANS LA FORMATION DES PRODUITS

E. LAURENT et M. THOMALLA

Laboratoire de Chimie Organique - ERA C.N.R.S. n° 611 - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France).

(Received in France 21 October 1976; received in UK for publication 9 November 1976)

L'importance des phénomènes d'adsorption sur la répartition des produits obtenus par électrooxydation de divers substrats a été mise en évidence dans de nombreux travaux (1). Ainsi, les carbocations obtenus par oxydation anodique de carboxylates dans l'acétonitrile ne semblent subir des transpositions qu'à l'état adsorbé sur l'anode (ou durant leur désorption). Une fois désorbés, ces intermédiaires sont captés très rapidement par le solvant avant de pouvoir subir d'autres isomérisations (2, 3). Autrement dit, ces ions ne sont "libres" (4) que pendant leur durée de vie à l'état adsorbé. Dans nos conditions expérimentales, ce temps est court par rapport à celui observé lors des réactions en solution (solvololyse, désaminations...), ce qui limite les transpositions et permet d'étudier les premiers intermédiaires cationiques formés (2, 3). C'est pourquoi nous avons étudié le comportement des carbocations engendrés par oxydation anodique de l'anion phényl-3 propanoate-2,2 d₂ (5) pour lequel l'adsorption doit être importante par suite de la présence du noyau aromatique (6).

Les produits condensés obtenus avec un rendement de 20 % se répartissent entre : 2 % d'esters, 20 % de dihydrocoumarine, 10 % de N,N-alkylacylacétamides, 40 % d'amides et d'acétamides et 28 % de produits non identifiés. Les trois types de composés azotés obtenus résultent de l'addition de l'acétonitrile sur les mêmes intermédiaires cationiques (7) et sont formés d'environ 40 % de dérivés phényl-2 éthyloxy et 60 % de dérivés phényl-1 éthyloxy (8). La répartition du deutérium n'a été étudiée qu'au niveau des N,N-alkylacylacétamides (voir tableau). Les pourcentages relatifs des produits 1, 2 et 3 sont déterminés par RMN ¹H sur le mélange des trois composés. La localisation du deutérium est confirmée par RMN ¹³C du même mélange.

Tableau

Répartition du deutérium dans les N,N-alkylacylacétamides

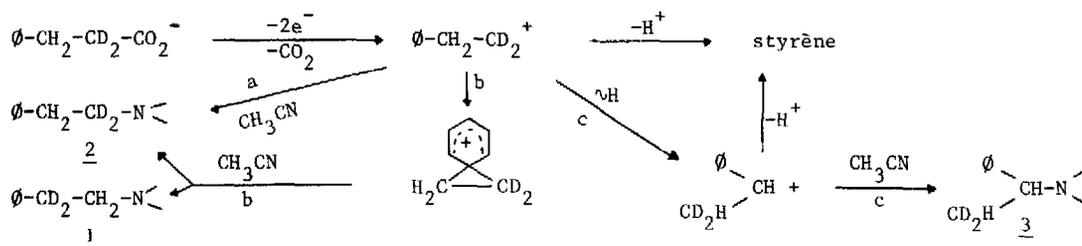
	$\begin{array}{c} \phi\text{-CD}_2\text{-CH}_2\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{COR}^* \end{array} \\ \underline{1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \phi\text{-CH}_2\text{-CD}_2\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{COR}^* \end{array} \\ \underline{2} \end{array}$	$\begin{array}{c} \phi \begin{array}{l} \diagup \text{CH-N} \begin{array}{l} \diagup \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{COR}^* \end{array} \\ \diagdown \text{CD}_2\text{H} \end{array} \\ \underline{3} \end{array}$
%	13	21	66

R* : $\phi\text{-CH}_2\text{-CD}_2$

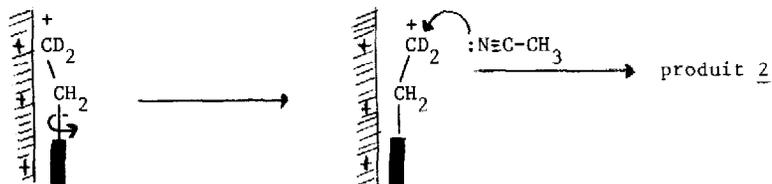
Le produit majoritaire phényl-1 éthyloxy résulte vraisemblablement de la transposition 1-2 d'hydrogène sur le carbocation primaire initialement formé (voie c, schéma). En accord avec les études antérieures, la migration du deutérium dans les produits phényl-2 éthyloxy peut s'interpréter par la formation d'un ion phénonium (voie b) (9). Le cation phényl-2 éthyloxy obtenu par électrooxydation évoluerait donc selon les processus du schéma ci-après.

Le résultat essentiel à souligner est la répartition dissymétrique du deutérium entre les dérivés 1 et 2. Deux interprétations (10) permettent d'en rendre compte :

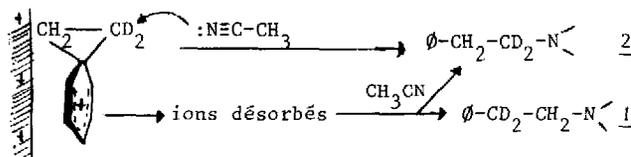
1/ La capture par l'acétonitrile du cation phényl-2 éthyloxy initialement formé (voie a) est compétitive avec sa transposition en ion phénonium (voie b) (11), ce qui conduit à un excès de composé 2. Dans cette première hypothèse, étant donné l'adsorption du noyau phényle, l'addition du solvant s'effectuerait vraisemblablement sur le cation primaire encore adsorbé sur l'anode. Seul



le carbone porteur de la charge (initialement "protégée" par l'électrode) se désorberait par rotation autour d'une liaison C-C et subirait ensuite l'attaque rapide du solvant.



2/ L'addition de l'acétonitrile sur l'ion phénonium est rapide par rapport à la désorption de cet intermédiaire. Il en résulte un contrôle stérique partiel de la réaction, à savoir : les cations adsorbés ne peuvent réagir sur le solvant que du côté opposé à l'électrode et conduisent donc uniquement au produit 2 ; seuls les ions désorbés donnent les composés 1 et 2 en quantités égales :



Ce mécanisme a été envisagé par EBERSON et coll. dans les études sur la stéréochimie des acétylations anodiques de substrats aromatiques (12).

La deuxième hypothèse nous semble plus probable car, dans le cas général, les carbocations primaires formés par oxydation anodique de carboxylates dans l'acétonitrile subissent la réaction d'élimination très rapidement et ne s'additionnent pas sur le solvant (13).

En conclusion, quelle que soit l'hypothèse envisagée, la répartition dissymétrique du deutérium résulte de l'adsorption des premiers carbocations formés et de la compétition entre leur capture par le solvant et leur désorption.

Références et notes

- 1 - "Technique of Electroorganic Synthesis", Part. I, J.Wiley (1974) : B.E. CONWAY et E.J. RUDD, p. 153-159 et 195-209 ; J.H.P. UTLEY, p. 891-895— "Organic Electrochemistry", M. Dekker Inc. (1973) : G. CAUQUIS, p. 56-74 ; L. EBERSON et L. HORNER, p. 871-874.
- 2 - E. LAURENT et M. THOMALLA, en cours de publication.
- 3 - E. LAURENT, M. THOMALLA et U. BURGER, en cours de publication.
- 4 - "Carbonium Ions" vol.II, Wiley Intersc. (1970) : J.T. KEATING et P.S. SKELL, p. 577 et 607.
- 5 - Electrolyse: anode Pt, solution d'acide phényl-3 propanoïque 0,2M + KOH 0,07M dans CH_3CN , 4 % H_2O . Potentiel : signaux carrés (1s à 0V, 3s à 2V Vs E.C.S.).
- 6 - L.A. MIRKIND, M.Y.FIOSHIN et A.G.DUBININ, Soviet Electrochem., 9 (1973) 247.
- 7 - L.A. MIRKIND; V.E. KAZARINOV, A.G. DUBININ et M.Y.FIOSHIN, idem, p. 1011 et 1013.
- 8 - J.M.KORNPROBST, A. LAURENT et E.LAURENT, Bull. Soc. chim. Fr., 3657 (1968) et 1490 (1970).
- 9 - J.M. KORNPROBST, Thèse de Doctorat, n° 581, LYON (1969).
- 10 - "Carbonium Ions" vol.III, Wiley Intersc.(1972), C.J.LANCELOT, D.J.CRAM, P.SCHLEYER, p.1375-1385.
- 11 - Ces interprétations reposent sur la structure généralement admise de la couche double (cf. Réf. 1 et L.EBERSON et K. NYBERG, Tetrah., 32, p. 2195 (1976)).
- 12 - L'adsorption du phényle, diminuant la densité électronique de ce dernier, peut en effet ralentir la formation de l'ion phénonium.
- 13 - L. EBERSON et H. STERNERUP, Acta. Chem. Scand., 26 (1972), p. 1431— J.P. DIRLAM L.EBERSON idem, p.1454—L.EBERSON, R.G.WILKINSON, idem, p.1671—H.STERNERUP, idem, B28 (1974) p.969.
- 14 - G. BODENNEC, A.LAURENT et E.LAURENT, Bull. Soc. chim. Fr., 1691 (1971).