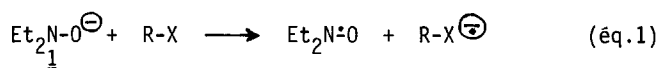


O-ALKYLATION DE LA DIETHYLHYDROXYLAMINE EN MILIEU BIPHASIQUE
MISE EN EVIDENCE DE REACTIONS PAR TRANSFERT MONOELECTRONIQUE

E.Flesia, R. Nougier et J.M. Surzur

Laboratoire de Chimie Organique B, associé au CNRS n°109, Université Aix-Marseille III,
Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4.

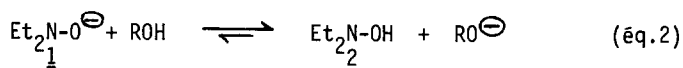
En relation avec la mise en évidence de processus de transfert monoélectronique (T.E.) dans des réactions dont on est encore en droit de penser pour l'instant qu'elles évoluent par un mécanisme S_N2 classique¹, l'utilisation de l'anion diéthylhydroxylamate $\underline{1}$ comme nucléophile semblait présenter un grand intérêt. En effet, si un processus de T.E. se produit (équation 1)



il doit donner naissance à un radical diéthylnitroxyde. En raison de sa stabilité celui-ci devrait d'une part pouvoir être facilement observé en RPE et pourrait d'autre part permettre au radical anion de l'halogénure RX^{\ominus} de diffuser et de se manifester sous forme de produits résultant de sa décomposition en R^{\bullet} et X^{\ominus} .

De plus la préparation des hydroxylamines substituées sur l'oxygène présentant un certain intérêt², nous avons été amenés à étudier la réaction d'alkylation de la N,N-diéthylhydroxylamine $\underline{2}$ et de sa base conjuguée l'anion N,N-diéthylhydroxylamate $\underline{1}$.

Ayant observé que l'hydroxylamine $\underline{2}$ ne réagit pas de façon appréciable avec le bromure de benzyle nous nous sommes tournés vers sa base conjuguée $\underline{1}$ obtenue par réaction du potassium métallique sur un excès d'hydroxylamine $\underline{2}$. L'addition au milieu de bromure de benzyle conduit à un taux d'alkylation extrêmement faible. Il en est de même si la réaction est effectuée en présence d'un solvant protique comme l'éthanol ce qui laisse supposer que l'équilibre suivant :



est fortement déplacé vers la droite et que l'anion $\underline{1}$ ne peut exister en concentration suffisante que dans un solvant aprotique.

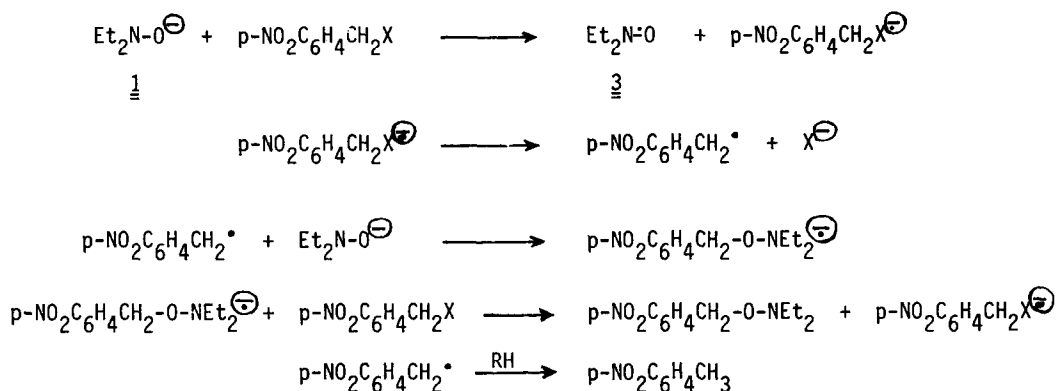
Nous avons préféré utiliser la catalyse par transfert de phase qui est maintenant bien connue pour donner des réactions d'alkylation avec de bons rendements ³. De plus des réactions d'alkylation procédant par T.E. ont déjà été observées en milieu biphasique ^{4,5}. Nous avons choisi un milieu biphasique constitué de soude 50% en large excès et de benzène dans lequel sont dissous l'halogénure (1 équivalent), la N,N-diéthylhydroxylamine (1 équivalent) et le bromure de tétrabutylammonium (0,08 équivalent) choisi comme catalyseur en raison de sa stabilité vis-à-vis de la déquaternisation ⁶. La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote. Après décantation, extraction de la phase aqueuse au benzène, élimination des produits lourds par décantation ou filtration, lavage jusqu'à pH neutre de la phase benzénique, évaporation du benzène, le produit résiduel est séché et pesé puis analysé en CPV (OV 17 à 3%). Les rendements indiqués dans le tableau 1 sont calculés par référence d'une part au poids de l'extrait obtenu après avoir séparé les produits lourds éventuels ⁷ et évaporé le benzène, et d'autre part aux pourcentages chromatographiques. Les produits ont été identifiés par spectrométrie de masse couplée à la CPV (Varian Mat 111) et par RMN du proton sur le mélange réactionnel (Varian EM 360). Le p-nitrotoluène formé dans les expériences 5 et 6 a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique.

Tableau 1

Produits de O-alkylation de la N,N-diéthylhydroxylamine par différents halogénures d'alkyle dans les conditions de la catalyse par transfert de phase.

Expérience	Substrat	Temps de réaction (h)	température (°C)	Produits	Rendement (%)
1	$C_6H_5CH_2Br$	4	80	$C_6H_5-CH_2-O-NEt_2$	98
2	$C_6H_5CH_2Cl$	4	80	"	62
3	$n-C_4H_9Br$	24	80	$n-C_4H_9-O-NEt_2$	50
4	$n-C_8H_{17}Cl$	48	80	$n-C_8H_{17}-O-NEt_2$	traces
5	$p-NO_2C_6H_4CH_2Br$	1	25	$p-NO_2C_6H_4CH_2-O-NEt_2$ (80) $p-NO_2C_6H_4CH_3$ (20)	65
6	$p-NO_2C_6H_4CH_2Cl$	1	25	$p-NO_2C_6H_4CH_2-O-NEt_2$ (62) $p-NO_2C_6H_4CH_3$ (38)	60

La présence en quantité importante de p-nitrotoluène dans les expériences 5 et 6 (respectivement 13 et 23%) s'accorde avec l'intervention de radicaux p-nitrobenzyle ^{5,8} provenant d'un mécanisme en chaîne du type $S_{RN}1$ ⁹ :



Le p-nitrotoluène est formé vraisemblablement à partir des radicaux p-nitrobenzyle qui arrachent un atome d'hydrogène soit à une molécule du milieu réactionnel, soit à l'hydroxylamine de départ 2 dont l'hydrogène hydroxylique est particulièrement labile ¹⁰, soit même à l'ammonium quaternaire comme cela a déjà été observé ⁵ pour ce type de radicaux.

Enfin, une preuve de l'intervention du radical diéthylnitroxyde 3 a été obtenue par R.P.E. Si l'on ajoute "in situ" dans la cavité du spectromètre de R.P.E. et à l'abri de l'air, une solution de bromure ou de chlorure de p-nitrobenzyle dans le HMPT à une suspension de 1 dans le HMPT, on constate l'apparition immédiate de 3 en concentration importante ($a_N = 14,4$ G ; $a_H = 9,8$ G (4H)). Si la même expérience de R.P.E. est effectuée sur le bromure ou le chlorure de benzyle on observe également la formation de 3 mais en concentration beaucoup plus faible. Ceci reflète parfaitement la possibilité d'un T.E. vers le bromure ou le chlorure de benzyle en complet accord avec nos travaux antérieurs ¹. Toutefois cette possibilité doit être très mineure puisque dans les expériences correspondantes (expériences 1 et 2) il ne nous a jamais été possible de mettre en évidence la formation de toluène ou de bibenzyle en quantité significative. Dans les mêmes conditions, aucun radical nitroxyde n'est observé à partir des halogénures d'alkyle étudiés (correspondant aux expériences 3 et 4) ce qui s'accorde également avec nos résultats antérieurs ¹.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. FLESIA, M.P. CROZET, J-M. SURZUR, R. JAUFFRED et C. GHIGLIONE, *Tetrahedron*, **34**, 1699 (1978)
- (2) A. CHIMIAK et T. KOLASA, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, **22**, 195 (1974).
- (3) a) M. MAKOSZA, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 439 (1975).
b) E.V. DEHMLow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13**, 170 (1974).
c) J. DOCKX, *Synthesis*, 441 (1973).
d) H.J.M. DOU, P. HASSANALY, J. KISTER, G. ASSEF et J.METZGER, *Synthesis*, 253 (1977).
- (4) B.L. BURT, D.J. FREEMAN, P.G. GRAY, R.K. NORRIS et D.RANGLES, *Tetrahedron Letters*, 3063 (1977)
- (5) M. BARREAU et M.JULIA, *Tetrahedron Letters*, 1537 (1973) et références citées.
- (6) H.J.M. DOU, R. GALLO, P. HASSANALY et J. METZGER, *J. Org. Chem.*, **42**, 4275 (1977).
- (7) Il faut signaler pour les expériences 6 et 7 l'obtention d'un produit solide marron, 3g à partir de 8,5g de chlorure et 2,3g à partir de 10,8g de bromure, infusible, très peu soluble dans le benzène, partiellement soluble dans le DMSO à reflux, non encore identifié. Ce produit semble résulter d'une réaction secondaire des halogénures de p-nitrobenzyle avec la soude 50% en présence de bromure de tétrabutylammonium. En effet un produit apparemment identique est obtenu avec le même rendement en l'absence de diéthylhydroxylamine dans les mêmes conditions opératoires.
- (8) N. KORNBLUM, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 734 (1975).
- (9) J.F. BUNNETT et X. CREARY, *J. Org. Chem.*, **39**, 3612 (1974) et références citées.
- (10) Voir par exemple L.R. MAHONEY, G.D. MEDENHALL et K.U. INGOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 8610 (1973).

(Received in France 10 October 1978)