

ADDITIONS ELECTROPHILES SUR LES ESTERS ACETYLENIQUES ET ALLENIQUES—IV^a

ADDITION DES HALOGENES ET DES HALOGENURES DE SULFENYLE SUR LE BUTYNE-3 OATE D'ETHYLE

J. TENDIL, M. VERNEY et R. VESSIERE*

Groupe de Recherche de Chimie Organique 2, U.E.R. de Sciences Exactes et Naturelles, 24, Avenue
des Landais, B.P. 45, 63170-Aubière, France

ENSCCF, 71 boulevard Côte Blatin, 63000-Clermont-Ferrand, France

(Received in France 9 February 1973; Received in the UK for publication 8 October 1973)

Résumé—L'addition de BrCl et de ICl sur le butyne-3 oate d'éthyle conduit aux composés $\text{CHX}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ E (X = Br ou I). Les halogénures de sulfényle se fixent sur le même ester suivant une orientation contraire à la précédente, donnant naissance aux dérivés $\text{CHY}=\text{CSR}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ E (Y = Cl ou Br, R = Et ou Ph). Avec IBr, les deux types d'addition s'observent simultanément.

Le mécanisme de ces réactions est interprété en corrélation à la fois avec l'orientation observée et avec l'ordre cinétique global, trouvé égal à 2 pour PhSCl, alors que la réaction avec ICl combine les ordres 3 et 4.

Abstract—Ethyl but-3-ynoate undergoes electrophilic additions of BrCl and of ICl to give $\text{CHX}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ E (X = Br or I). The addition of sulfenyl halides RSY follows the opposite orientation and leads to $\text{CHY}=\text{CSR}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ E (Y = Cl or Br, R = Et or Ph). In the case of IBr, both $\text{CHI}=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ E and $\text{CHBr}=\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ E are obtained.

A mechanistic interpretation of these results is supported by both the orientation and the kinetic order of the addition: PhSCl reacts by an Ad_E2 process, whereas ICl addition involves a combination of Ad_E3 and Ad_E4 mechanisms.

L'addition d'un réactif électrophile dissymétrique $\text{X}^{\oplus}\text{Y}^{\ominus}$ sur une molécule acétylénique du type $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{H}$ peut s'effectuer suivant deux orientations opposées, et conduire soit au dérivé $\text{R}-\text{CY}=\text{CHX}$ (produit d'addition selon Markovnikov), soit à son isomère de position R—CX=CHY (dérivé d'addition anti-Markovnikov).

Dans ce qui suit, nous désignerons par les symboles M et A ces deux types d'addition, afin de nous conformer aux notations habituellement employées en pareils cas, et bien que la règle de Markovnikov ne s'applique pas en toute rigueur lorsque R = $-\text{CH}_2-\text{COOEt}$.

Addition des halogènes sur le butyne-3 oate d'éthyle

L'addition des halogènes (Cl_2 , Br_2 , I_2) et des

interhalogènes (BrCl, ICl, IBr) sur le butyne-3 oate d'éthyle 1 permet d'accéder aux esters dihalogéno-3,4 butène-3 oïques, 2, énumérés dans le Tableau 1. Les composés dichloré 2a et dibromé 2b ont été antérieurement décrits.¹

L'addition des électrophiles iodés sur l'ester 1 apparaît toujours incomplète; les produits bruts de ces réactions, après élimination de l'halogène en excès par un lavage au thiosulfate de sodium, se recolorent assez rapidement. La formation de ces composés semble donc relever d'un processus réversible. Au cours des réactions mettant en jeu ICl et IBr, on note la formation de traces d'ester diiodé 2c.

Seulement des interhalogènes, le bromure d'iode se fixe sur l'ester 1 suivant les deux orientations possibles, avec un rapport A/M variable en fonction de la nature du solvant et de la concentration du milieu. Ainsi l'addition de IBr sur le composé 1, réalisée à diverses concentrations dans l'acide acétique, conduit aux résultats suivants:

*I, II et III: Réfs 15, 6, 7.

c (moles l ⁻¹)	2	0.5	0.05	0.01
A/M	0.1	0.3	0.4	0.5

Dans les cas de BrCl et de ICl, seul se forme le produit d'addition M, quels que soient le solvant et la concentration. Pour l'ensemble des réactions présentées dans le Tableau 1, l'utilisation de l'acide acétique comme solvant, en présence ou non d'acétate de sodium, ne nous a jamais conduits à l'obtention de dérivés acétoxylés.

L'identité des dérivés interhalogénés **2d**, **2e**, **2f** et **2f'** a pu être établie par voie chimique, en réalisant au départ des produits bruts une suite de deux réactions (a) l'élimination d'une molécule d'halogénure d'hydrogène, conduisant aux halogéno-4 butadiénoates d'éthyle²; et (b) la fixation, sur ces derniers esters, des halogénures d'hydrogène qui permet de régénérer de façon unique les composés de départ.

Action de la triéthylamine sur les esters **2**

Le traitement par la triéthylamine, dans l'éther à reflux, des produits d'addition du brome et du chlorure de brome sur l'ester **1** conduit, dans les deux cas, au bromo-4 butadiénoate d'éthyle **3b**.

L'iodo-4 butadiénoate d'éthyle **3c** s'obtient facilement à froid, par action de la même base sur le dérivé d'addition de ICl. Enfin les différents produits des réactions de IBr sur l'ester **1** conduisent, dans les mêmes conditions, aux composés **3b** et **3c** en mélange.

Le chloro-4 butadiénoate d'éthyle **3a**,³ en revanche, n'a pu être obtenu à partir du dichlorure **2a**; la seule réaction observée en milieu basique au départ de ce dernier composé est une isomérisation très limitée en dichloro-3,4 crotonate d'éthyle. A cette exception près, le traitement par la triéthylamine des esters β,γ -dihalogénovinylacétiques constitue une méthode commode d'obtention des halogéno-4 butadiénoates d'éthyle, composés difficilement accessibles par d'autres voies.^{1,3,4}

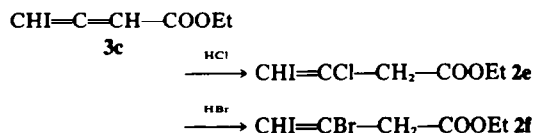
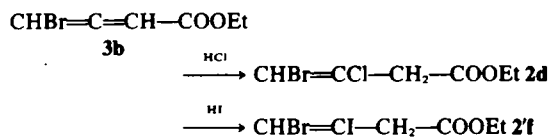
D'après les résultats qui précèdent, l'ordre de

réactivité des différents substrats vis à vis de l'élimination peut être établi comme étant le suivant: **2a** < **2b**, **2d** < **2e**, **2f**, **2f'**.

On constate que la facilité de l'élimination dépend essentiellement de la nature de l'halogène en γ : il est donc probable que l'effet donneur de ce dernier joue un rôle important dans la libération de l'ion halogénure en β .

Addition des halogénures d'hydrogène sur les halogéno-4 butadiénoates d'éthyle.

Les réactions suivantes ont été réalisées au sein d'éthanol:



Il était particulièrement utile de pouvoir disposer d'échantillons authentiques des composés **2f** et **2f'**. En effet ces deux isomères donnent en mélange des signaux de RMN confondus. Ils se distinguent toutefois l'un de l'autre par la valeur de la constante de couplage $J_{\alpha\gamma}$.

La fixation des halogénures d'hydrogène sur les esters **3** s'observe uniquement au niveau de la double liaison C_2-C_3 : on peut en conclure qu'il s'agit d'un processus d'addition conjuguée sur le système $\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

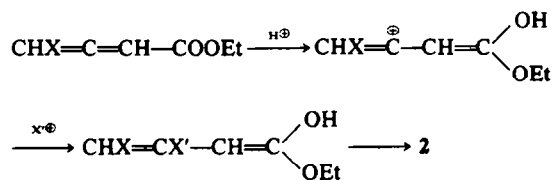


Tableau 1

Halogène	Produits	Solvant	A/M
Cl ₂	CHCl=CCl-CH ₂ -COOEt 2a	CH ₂ Cl ₂	—
Br ₂	CHBr=CBr-CH ₂ -COOEt 2b	{ CH ₂ Cl ₂ AcOH	—
I ₂	CHI=CI-CH ₂ -COOEt 2c	AcOH	—
BrCl	CHBr=CCl-CH ₂ -COOEt 2d	{ CCl ₄ CCL AcOH	{ 0 0 0
ICl	CHI=CCl-CH ₂ -COOEt 2f	{ EtCOOH AcOEt	{ 0 0
IBr	CHI=CBr-CH ₂ -COOEt 2f	{ CCL AcOH	{ 2 0.3
(c = 0.5 M)	CHBr=CI-CH ₂ -COOEt 2f'	AcOEt	0.2

Stereochimie des esters 2

Tels que nous les avons obtenus, les esters **2** se présentent sous une configuration prédominante ou exclusive. Dans le cas des composés **2a**, **2b**, **2d** et **2e**, les deux stéréoisomères sont observés; l'attribution des configurations *Z* et *E* peut alors être basée sur la comparaison des constantes de couplage $J_{\alpha\gamma}$ (cf Tableau 2), la valeur la plus faible correspondant à la structure *E*, où les éléments couplés occupent la disposition *trans*.⁵

Cette configuration est celle qui prédomine (plus de 90%) chez les quatre esters précités. Seul le dibromo-3,4 butène-3 oate d'éthyle **2b** peut comporter une assez large proportion (jusqu'à 50%) de forme *Z* lorsqu'il prend naissance en présence d'un excès de brome, alors que l'utilisation de l'halogène en défaut conduit au seul isomère *E*. L'isomérisation *E* → *Z* de l'ester **2b** sous l'action du brome obéit vraisemblablement à un mécanisme analogue à celui qui a été proposé pour la transformation du dibromo-2,3 butène-3 oate d'éthyle en dibromo-3,4 crotonate d'éthyle.⁶ Le dichloro-3,4 butène-3 oate d'éthyle **2a** se comporte différemment en présence d'un excès de chlore, et conduit alors au tétrachloro-3,3,4,4 butyrate d'éthyle.

Les esters **2c**, **2f** et **2f'** n'ont jamais été obtenus que sous une seule configuration. Il est logique de penser que celle-ci est *E*, puisque ces composés sont ceux qui comportent les substituants halogénés les plus volumineux, donc les plus défavorables à la disposition *Z*. En dehors de toute considération d'ordre thermodynamique, il faut remarquer que l'obtention préférentielle des dérivés *E* correspond à la stéréochimie habituelle des additions électrophiles sur la triple liaison.

Addition des halogénures de sulfényle sur le butyne-3 oate d'éthyle

Les réactions qui suivent ont conduit aux mêmes résultats, qu'elles soient réalisées au sein de chlorure de méthylène, d'acide acétique ou d'acide propionique.

L'addition du chlorure d'éthane-sulfényle sur l'ester **1** donne naissance à deux isomères, dont l'un est le chloro-4 éthylthio-3 crotonate d'éthyle **5a**, antérieurement décrit.⁷ Le second composé, de structure vinylacétique, s'isomérisé dans le temps pour conduire au précédent; il s'agit donc du chloro-4 éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle **4a**, pour lequel la configuration *E* apparaît probable.

Le produit majeur de l'addition de PhSCl sur le composé **1** est un ester vinylacétique, identifié au chloro-4 phénylthio-3 butène-3 oate d'éthyle **4b** *E*. Il est accompagné de faibles proportions (< 10%) de chloro-4 phénylthio-3 crotonate d'éthyle **5b**.⁷ Contrairement à son homologue **4a**, le dérivé **4b** ne s'isomérisé pas davantage au cours du temps, même en milieu basique (Et₃N).

Sous l'action de EtSBr et de PhSBr, le butyne-3

oate d'éthyle conduit uniquement à des composés de structure crotonique; le bromo-4 éthylthio-3 crotonate d'éthyle **5c** et le bromo-4 phénylthio-3 crotonate d'éthyle **5d**, déjà décrits.⁷ L'isomérisation des esters vinylacétiques correspondants s'effectue donc, dans ce cas, rapidement et totalement. Nous avons pu vérifier ce comportement en réalisant l'addition nucléophile de PhSH sur le bromo-4 butadiénoate d'éthyle **3b**: au lieu du bromo-4 phénylthio-3 butène-3 oate d'éthyle normalement attendu, on obtient seulement son isomère crotonique **5d**.

En conclusion, l'addition des halogénures de sulfényle sur l'ester **1** suit exclusivement l'orientation anti-Markovnikov, les dérivés ainsi formés présentant une tendance plus ou moins marquée à s'isomériser par prototropie $\alpha \rightarrow \gamma$.



Cinétique des additions de ICl et de PhSCl sur le butyne-3 oate d'éthyle dans l'acide propionique

Ayant constaté que l'addition des halogénures de sulfényle sur l'ester **1** conduit uniquement aux dérivés du type **A**, alors que les halogènes (sauf IBr) se fixent exclusivement selon l'orientation *M*, nous avons recherché si ces caractéristiques pouvaient être reliées aux données cinétiques de ces deux types de réaction.

Les vitesses d'addition de ICl et de PhSCl sur l'ester **1** ont été mesurées dans l'acide propionique; l'emploi de ce solvant de préférence à l'acide acétique permet, sans modifier la nature des produits, d'atteindre de plus basses températures. Chacune des deux réactions étudiées tend vers un équilibre; il nous est apparu difficile d'établir la cinétique du processus inverse, dont l'existence même compromet l'isolement des produits d'addition à l'état pur. Aussi nous sommes-nous limités à explorer le cours initial de chaque réaction, afin de pouvoir en négliger le caractère réversible.

La cinétique de l'addition de PhSCl sur le butyne-3 oate d'éthyle a été mesurée au départ de réactifs pris à la même concentration 0.1 M. La Fig 1 montre qu'il s'agit d'un processus bimoléculaire classique, dont la constante de vitesse à 25°C est $k_2 = 0.0035 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La réaction de l'ester **1** avec ICl a fait l'objet de deux séries de mesures à 10°C, la première réalisée au départ d'égaux concentrations (0.1 M) en chacun des réactifs, la seconde utilisant l'ester en excès (0.5 M pour 0.05 M de ICl), de telle sorte que sa concentration puisse être supposée invariable en première approximation.

Une détermination préalable de l'ordre global de la réaction par la méthode de Van t'Hoff conduit, dans le premier cas à $n = 3.4$, dans le second cas à

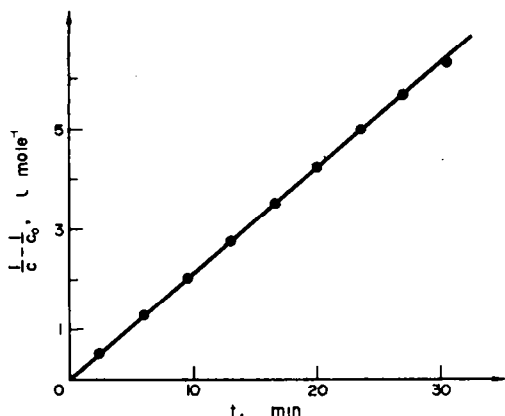


Fig 1.

$n = 2.4$. On peut en conclure que la réaction est d'ordre 1 en ester, l'ordre partiel en ICl étant compris entre 2 et 3. Ces résultats préliminaires conduisent à proposer, pour la vitesse globale de l'addition de ICl, une expression de la forme: $v = k_3[\text{ester}].[ICl]^2 + k_4[\text{ester}].[ICl]^3$.

Cette formule, identique à celle qu'ont établie Robertson *et al.*⁸ pour les additions électrophiles de l'iode, peut être transformée en: $v/bc^2 = k_3 + k_4c$, où $b = [\text{ester}]$ et $c = [ICl]$.

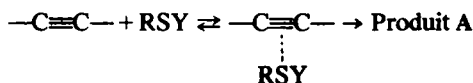
Comme le montre la Fig 2, les points représentatifs de la fonction $v/bc^2 = f(c)$ se disposent, pour l'une et l'autre des deux séries de mesures précédentes, suivant une même droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement $k_4 = 0.55 \text{ l}^3 \text{ mole}^{-3} \text{ s}^{-1}$; et $k_3 = 0.037 \text{ l}^2 \text{ mole}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

DISCUSSION

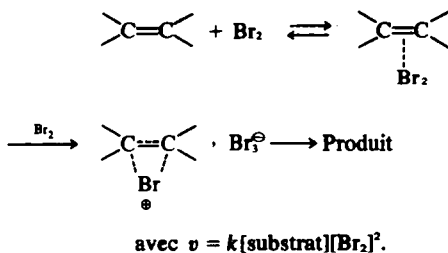
Dans le cadre de la réactivité des chlorures d'arène-sulfényle vis à vis des substrats acétyléniques, Modena *et al.*⁹ supposent que l'o-

rientation de l'addition peut être rattachée au degré d'ionisation du complexe à partir duquel se forment les produits, en relation à la fois avec la structure du substrat, et, dans une certaine mesure, avec la nature du solvant.

Les résultats relatifs à l'addition des halogénures de sulfényle sur le butyne-3 oate d'éthyle sont parallèles à ceux qu'ont obtenus Modena *et al.*⁹ à partir du butyne-1. Dans l'optique de ces auteurs, le schéma réactionnel peut être représenté par la formation, selon un processus bimoléculaire, d'un complexe non dissocié, dont le réarrangement interne conduit rapidement au produit d'addition A, sans que l'influence du solvant soit décisive comme elle l'est dans le cas du phénylacétylène.⁹



Dans le cas des halogènes, un facteur particulier peut être invoqué, en relation avec l'observation fréquente d'ordres réactionnels supérieurs à deux.¹⁰ Ainsi l'addition d'ordre 3 du brome aux oléfines a-t-elle été justifiée par l'hypothèse suivant laquelle le complexe initialement formé se trouve ionisé par l'interaction d'une seconde molécule d'halogène,¹¹ donnant naissance à un ion tribromure et à un nouvel intermédiaire généralement représenté comme un ion bromonium.



Un schéma réactionnel analogue peut vraisemblablement être envisagé dans le cas de l'addition de ICl sur l'ester 1. L'observation simultanée des ordres 3 et 4 laisse cependant présumer de l'existence de deux processus concurrents, où l'ionisation du complexe initial mettrait respectivement en jeu soit une seule, soit deux molécules d'halogène. Le second processus pourrait se justifier en supposant la formation transitoire de la combinaison stable ICl₂.

Une explication alternative à l'observation de processus d'ordre supérieur à deux, antérieurement proposée dans le cas de l'iode,^{8,12} serait de supposer un pré-équilibre mettant en jeu deux ou trois molécules d'halogène:

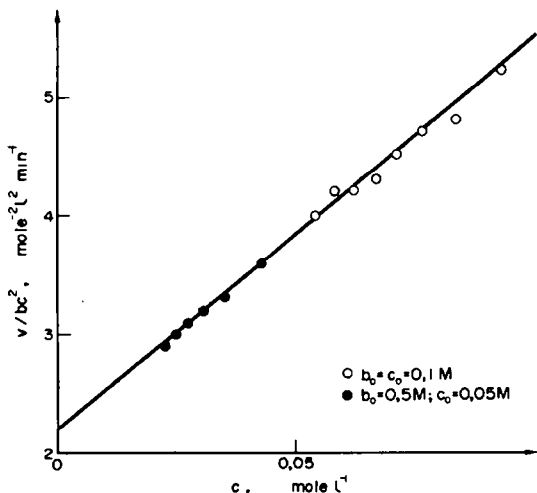
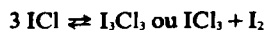
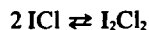


Fig 2.

Addition de ICl sur l'ester 1 à 10°C

$b_0 = c_0$

t	0	2	5	8	11	14	18	22	27
c	100	93	83.5	76.5	71	67	62	58	54
v	—	4.2	2.8	2.1	1.65	1.3	1.0	0.85	0.65

$b_0 = 10 c_0$

t	0	2	5	7.5	10	12.5	15
c	50	42.5	35	30.5	27	24.5	22.5
v	—	3.2	1.95	1.45	1.1	0.85	0.7

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. Verny et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.* 2210 (1967)
²M. V. Mavrov et V. F. Kuchero, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1763 (1972)
³D. Dugat, M. Verny et R. Vessière, *Ann. Chim.* 7, 263 (1972)
⁴M. V. Mavrov et V. F. Kuchero, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1494 (1965)
⁵E. B. Whipple, J. H. Goldstein et G. R. McClure, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3811 (1960)
⁶J. Tendil, M. Verny et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.* 4027 (1972)
⁷J. Tendil, M. Verny, et R. Vessière, *C. R. Acad. Sci. Paris* 273, 1301 (1972)
⁸P. W. Robertson, J. B. Butchers, R. A. Durham, W. B. Healy, J. K. Heyes, J. K. Johannesson, et D. A. Tait, *J. Chem. Soc.* 2191 (1950)
⁹V. Calo, G. Modena et G. Scorrano, *J. Chem. Soc. (C)* 1339 (1968)
¹⁰P. B. D. de la Mare et R. Bolton, *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, Elsevier, 117, 128 (1966); R. C. Fahey, *Topics in Stereochemistry*, E. L. Eliel et N. L. Allinger Ed., Interscience, Vol. 3, 283, 292 (1968)
¹¹R. E. Buckles, J. L. Miller et R. J. Thurmaier, *J. Org. Chem.* 32, 888 (1967)
¹²J. Groh et J. Szelestey, *Z. Anorg. Chem.* 162, 333 (1927); J. C. Ghosh, S. K. Bhattacharyya et M. J. Rao, *J. Indian Chem. Soc.* 18, 245, 253 (1941)
¹³M. Gaudemar, *Ann. Chim.* 170 (1956)
¹⁴W. H. Mueller et P. E. Butler, *J. Org. Chem.* 33, 1533 (1968)
¹⁵M. Verny et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.* 746 (1970)