

# ELECTROOXYDATION D'IODURES D'ALKYLE EN SOLUTION DANS L'ACETONITRILE—I

## ETUDE DES TRANSPOSITIONS

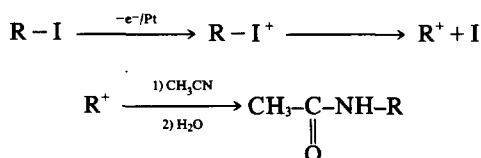
A. LAURENT,\* E. LAURENT et R. TARDIVEL†

Laboratoire de Chimie Organique III, Université Claude Bernard 43, Boulevard du 11 Novembre 1918,  
69621 Villeurbanne, France

(Received in France 18 February 1974; Received in the UK for publication 26 April 1974)

**Résumé**—L'oxydation anodique d'iodures d'alkyle peut être une source de carbocations. Nous étudions les transpositions liées à la réaction: les réarrangements sont importants seulement dans le cas des iodures primaires, et difficilement explicables à partir d'un carbocation. Des comparaisons avec les résultats des trifluoroacétolyses de tosylate nous suggèrent un mécanisme concerté pour la formation des produits mettant en concurrence l'assistance du solvant et celle d'un groupement voisin. Par électrolyse de l'iodure de  $\beta$ -phényléthyle- $\alpha,\alpha$ - $d_2$ , nous confirmons l'hypothèse de l'assistance d'un groupement voisin.

L'électrooxydation des iodures d'alkyle en solution dans l'acétonitrile a été mise en évidence par Miller et Hoffmann.<sup>1</sup> Ces auteurs ont proposé le schéma réactionnel suivant:



Ainsi l'oxydation anodique des iodures d'alkyle apparaissait comme une source de carbocations. Par ailleurs, les travaux de Skell et Keating<sup>2</sup> laissaient présumer que les carbocations ainsi formés étaient des carbocations libres. Nous nous sommes donc proposés d'étudier les transpositions liées à cette réaction en y recherchant les transpositions inhabituelles propres aux carbocations libres‡.

### RESULTATS

#### Iodures secondaires

Le Tableau I réunit l'ensemble des composés obtenus par électrolyse des différents iodures

†Ce mémoire fait partie de la thèse de doctorat ès-Sciences Physiques de R. Tardivel, Assistant à l'Université Claude Bernard, Lyon I.

‡Les carbocations libres sont effectivement connus pour donner des transpositions particulières.<sup>3</sup>

secondaires étudiés ainsi que leurs pourcentages. Ce tableau amène les commentaires suivants (a) à partir de l'iodo-2 phényl-1 propane (exp. 1) outre l'amide non transposé 1, nous n'avons caractérisé que des traces de l'amide 2 (résultant d'un réarrangement prototropique) et de l'amide 3 (résultant d'une migration du phényle). Ce résultat est a priori assez surprenant si l'on raisonne sur la base d'un carbocation comme précurseur des produits. En effet, du point de vue thermodynamique, la migration d'hydrogène n'est pas défavorisée. On l'observe d'ailleurs dans la désamination nitreuse et la réaction de Ritter où elle représente respectivement 20%<sup>4</sup> et 100%<sup>5</sup> des produits de substitution; (b) avec l'iodure de cycloheptyle (exp. 2) les produits de réarrangement sont pratiquement inexistantes alors que les dérivés cycloheptaniques réagissent généralement en donnant le produit non réarrangé et le produit de régression du cycle (par exemple, le cycloheptanol dans les conditions de la réaction de Ritter, donne 60% de produit de régression du cycle, Réf 6; (c) enfin, par électrolyse de l'iodure d'octyle-2 (exp. 3) les amides de transposition en octyl-3 et 4 correspondent à 30% des produits isolés.

#### Iodures primaires

Les distributions de produits obtenus avec les iodures primaires sont rapportées dans le Tableau II. L'examen des résultats fait apparaître trois types de structures (a) les structures linéaires (iodures de n-propyle et de n-butyle) pour lesquelles nous obtenons un mélange de produits transposé e

Tableau I. Electrolyses d'iodures secondaires en solution dans l'acétonitrile: rendements et pourcentages des différents produits formés



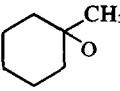

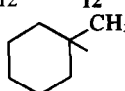

Exp.	Iodure RI avec R =	Rdt.	% produit de substitution non transposé Ac-NH-R avec R =		% produits de substitution transposés	
					Ac-NH-R' avec R' =	Ac-NH-R'' avec R'' =
1	$C_6H_5-CH_2-\underset{ }{CH}-CH_3$	~ 91	$C_6H_5-CH_2-\underset{ }{CH}-CH_3$ 1 > 98		Traces $C_6H_5-\underset{ }{CH}-C_2H_5$ 2 $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right. CH-CH_2-$ 3	
2		79	 4		 5	
3	$C_6H_{13}-\underset{ }{CH}-CH_3$	71	$C_6H_{13}-\underset{ }{CH}-CH_3$ 6 70		30 octyl-3 7 octyl-4 8	

Tableau II. Electrolyses d'iodures primaires en solution dans l'acétonitrile: rendements et pourcentages des différents produits formés

Exp.	Iodure R-I avec R =	Rdt.	% produit de substitution non transposé Ac-NH-R avec R =		% produits de substitution transposés	
					Ac-NH-R' avec R' =	Ac-NH-R'' avec R'' =
4	$CH_3-CH_2-CH_2-$	70	$CH_3-CH_2-CH_2-$ 60 9		$CH_3-\underset{ }{CH}-CH_3$ 40 10	
5	$CH_3(CH_2)_2CH_2-$	70	$CH_3(CH_2)_2CH_2-$ 58 11		$CH_3-\underset{ }{CH}-C_2H_5$ 42 12	
6	$(CH_3)_2CH-CH_2-$	84	0		$CH_3-\underset{ }{CH}-C_2H_5$ 12 12 $(CH_3)_3C-$ 88 13	
7		76	0		 79 5  16 <sup>a</sup> 4	
8	$C_6H_5-CH_2-CH_2-$	~ 93	$C_6H_5-CH_2-CH_2-$ 100 14		0 0	

<sup>a</sup> Les 5% manquants correspondent à un produit non identifié.

non transposé; ce dernier étant majoritaire; (b) les structures ramifiées en  $\alpha$  du carbone fonctionnel (iodures d'isopropyle et de cyclohexylcarbinyle) pour (lesquelles la transposition est totale avec une compétition entre les migrations de l'hydrogène et du groupement R ( $CH_3$  ou cycle); et (c) enfin la structure  $\beta$ -phényléthyle pour laquelle nous n'observons pas de migration de l'hydrogène. Notons que ce résultat peut être rapproché de celui de l'électrolyse de l'iodo-2 phényl-1 propane.

#### DISCUSSION

A partir des quelques structures étudiées, on peut noter que les transpositions n'apparaissent pas particulièrement favorisées lorsque l'on part d'un substrat secondaire; seule la structure octyl-2 se réarrange de façon notable. Dans ce cas, il est intéressant de souligner qu'il s'agit d'un réarrangement de structure secondaire en structure secondaire qui, selon la littérature<sup>3</sup> est une des caractéristiques des carbocations libres. Ainsi, pour

les structures secondaires, il apparaît en première analyse que la capture par le solvant du carbocation initialement formé à l'électrode est favorisée par rapport à son réarrangement.

Avec les structures primaires, les pourcentages de transposition étant plus élevés, il nous a paru intéressant de comparer nos résultats à ceux d'autres réactions connues pour engendrer des carbocations libres (désamination nitreuse; électrolyse d'acides carboxyliques). En fait, l'établissement de comparaisons avec la désamination nitreuse n'a pas été possible. En effet, de récentes études sur les amines à substrat primaire mettent en doute le passage par un

carbocation et font ressortir l'influence du solvant sur les distributions de produits.<sup>7-15</sup> De ce fait, pour être significatives, nos comparaisons devaient se reporter à des désaminations effectuées dans l'acétonitrile, résultats qui ne sont pas rapportés dans la littérature. Par contre, les électrolyses d'acides ont été décrites dans l'acétonitrile et nous donnons leurs résultats dans les Tableaux III et IV.


#### Cas des structures primaires linéaires

Le Tableau III montre que les évolutions des deux réactions électrochimiques sont assez différentes. Par électrolyse des iodures, il se forme seulement 40% de produit transposé tandis que

Tableau III. Distribution des produits de substitution observées à partir de quelques dérivés primaires linéaires dans différentes réactions de substitution

Structure	Nature de la réaction	Solvant	% produits de substitution		Réf
			non transposé	transposé	
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	Electrolyse de l'acide	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O	0	100	16
	Solvolyse du Tosylate	AcOH	99.7	0.3	17
		HCOOH	99	1	18a
		CF <sub>3</sub> COOH	11	89	17
		CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H/CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na	58	42	19
	Electrolyse de l'iodure	CH <sub>3</sub> CN	60	40	Présent Travail
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	Electrolyse de l'acide	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O	0	100	16
	Solvolyse du Tosylate	AcOH	100	0	7
		CF <sub>3</sub> COOH	32	68	18b
	Electrolyse de l'iodure	CH <sub>3</sub> CN	58	42	Présent Travail

Tableau IV. Distributions des produits de substitution observées à partir de quelques dérivés primaires ramifiés dans différentes réactions de substitution

Structure	Nature de la réaction	Solvant	% produits de substitution		
			non transposé	transposés par ~ H	~ R*
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -	Electrolyse de l'acide	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O	0	47	53 <sup>a</sup>
	Solvolyse du Tosylate	AcOH	17	81	2 <sup>b</sup>
		CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	0	80	20 <sup>b</sup>
	Electrolyse de l'iodure	CH <sub>3</sub> CN	0	88	12 <sup>c</sup>
 -CH <sub>2</sub> -	Electrolyse de l'acide	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O	0	55	45 <sup>d</sup>
	Solvolyse du Tosylate	AcOH	49	50	1 <sup>e</sup>
	Electrolyse de l'iodure	CH <sub>3</sub> CN	0	79	16 <sup>e</sup>

\*R = CH<sub>3</sub> ou cycle.

<sup>a</sup>Réf 16; <sup>b</sup>Réf 17; <sup>c</sup>Présent travail <sup>d</sup>Réf 20; <sup>e</sup>Réf 21.

pour les acides correspondants, on ne trouve aucune trace de produit de substitution non transposé. Par contre, nos répartitions de produits sont assez voisines de celles observées dans les trifluoroacétolyses des tosylates correspondants.

#### Cas des structures primaires ramifiées

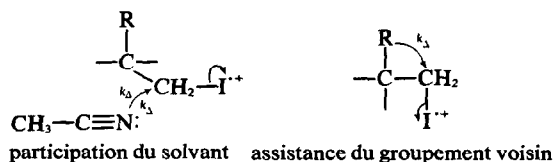
A nouveau, nous pouvons constater (Tableau IV) pour le système isobutylique, une similitude de résultats entre la trifluoroacétolyse du tosylate et l'électrolyse de l'iodure: absence de produit de substitution primaire et migration de l'hydrogène fortement majoritaire. Par contre, dans l'électrolyse de l'acide, les produits de migration de l'hydrogène et du méthyle se forment dans des proportions sensiblement équivalentes.

Pour le tosylate d'isobutyle (Tableau IV) il apparaît clairement que la distribution des produits est profondément modifiée en passant de l'acétolyse à la trifluoroacétolyse (disparition du produit non transposé et augmentation de la migration du R). A la suite de la publication de Krapcho et Johanson,<sup>21</sup> on peut penser qu'il en sera de même pour le système cyclohexylcarbinyne. Ainsi, compte tenu du Tableau IV, il apparaît que le comportement de l'iodure de cyclohexylcarbinyne dans la réaction d'électrolyse doit être plus proche de celui de la trifluoroacétolyse du tosylate que de celui de l'acide cyclohexaneacétique en électrolyse.

Cette similitude de résultats entre trifluoroacétolyse et électrolyse d'iodures primaires nous a conduits à nous demander si les mécanismes de formation des produits n'étaient pas voisins pour ces deux réactions.

Il est actuellement admis que l'ionisation des systèmes primaires en solvolysé se fait suivant deux voies concertées concurrentes: l'une faisant intervenir la participation du solvant (elle est notée  $k_s$ ), l'autre impliquant la participation des groupements voisins (elle est appelée  $k_d$ ). La voie  $k_d$  d'assistance anchimérique se trouve d'ailleurs favorisée par rapport à la voie  $k_s$  d'assistance du solvant dans le cas de l'acide trifluoroacétique, en raison de son pouvoir ionisant élevé et de sa faible

Dans ces conditions, la coupure de la liaison C-I<sup>+</sup> résulterait (Schéma 1) soit d'une attaque nucléophile par l'acétonitrile (voie  $k_s$ ), soit d'une assistance par un groupement voisin (voie  $k_d$ ). Un tel mécanisme nous semble en meilleur accord avec les résultats obtenus pour les systèmes primaires qu'un mécanisme par carbocation. Il permet en effet d'expliquer tout aussi bien la présence des



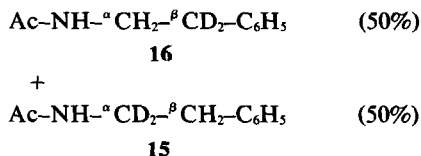
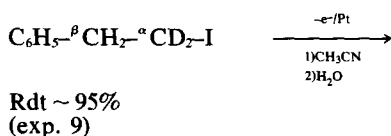
SCHEMA 1

produits de substitution non transposés avec les structures linéaires que les transpositions totales avec les structures ramifiées (prédominance de la voie  $k_d$  par suite d'une gêne stérique à l'attaque du solvant). Notons qu'il est aussi en bon accord avec une prépondérance très marquée de la migration d'hydrogène. Enfin, il peut rendre compte des différences relevées entre les électrolyses d'acides et d'iodures (l'électrolyse des acides impliquant nécessairement la formation d'un carbocation.\*

#### Cas des structures $\beta$ -phénylalkyle

Suite à notre suggestion de mécanisme concerté dans la formation des produits à partir des systèmes primaires, nos résultats de l'électrolyse de l'iodure de  $\beta$ -phényléthyle peuvent être interprétés soit par un déplacement direct par le solvant de l'atome d'iode dans le radical-cation  $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}^+$  (exclusivité de la voie  $k_s$  comme c'est le cas dans l'éthanolysé<sup>22-23</sup> du tosylate correspondant), soit par le passage par un ion ponté (voie  $k_d$ ) rendant peu probable la migration de l'hydrogène.

Pour lever cette ambiguïté, nous avons réalisé l'électrolyse de l'iodure de  $\beta$ -phényléthyle- $\alpha,\alpha$ - $d_2$ . Dans ce cas, nous obtenons un mélange équimoléculaire des deux amides  $\alpha$  et  $\beta$  dideutériés 15 et 16.



nucléophilie. Pour les électrolyses des iodures primaires, si nous voulons envisager un mode de formation des produits comparable à celui de la solvolysé, il faut le faire à partir du radical-cation.

\*Pour l'oxydation des acides nous avons en effet:  $\text{R-CO}_2\text{-} \xrightarrow{-e^-} \text{R} \xrightarrow{-e^-} \text{R}^+ \xrightarrow{-\text{CO}_2}$

Une équirépartition du deutérium entre les deux méthylènes de la chaîne se retrouve dans la trifluoroacétolyse du tosylate.<sup>24</sup> Dans ce cas, elle est interprétée par une assistance du phényle et une formation des produits exclusivement à partir de l'ion phénonium. Il semble donc raisonnable de penser que l'unique précurseur des produits dans l'électrolyse de l'iodure est aussi l'ion phénonium.

Cette hypothèse nous semble d'ailleurs corroborée par le fait que le rendement en produits de substitution est presque quantitatif (93-95%). En effet, Winstein<sup>23</sup> a montré que l'élimination à partir de la structure phénonium est stéréoelectroniquement défavorisée. Depuis, la formation de produits d'élimination en faible quantité constitue une forte présomption, sinon une certitude, du passage par un ion ponté. Le schéma que nous proposons pour l'électrooxydation de l'iodure de  $\beta$ -phényléthyle est donc le suivant.

mis en évidence des réarrangements de squelette mais il s'avère que ceux-ci ne s'effectuent pas toujours au stade du carbocation puisque l'expérience avec l'iodure de  $\beta$ -phényléthyle- $\alpha,\alpha$ -d<sub>2</sub> nous a permis de déceler la possibilité de réaction de participation d'un groupement voisin dans la réaction d'électrooxydation d'iodures d'alkyle.

## PARTIE EXPERIMENTALE

## Electrolyses

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisés avec un appareil Varian A-60, les

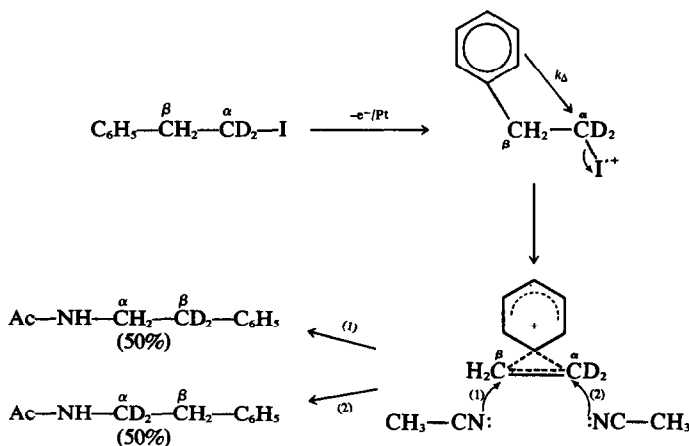


SCHÉMA 2

A la suite de cette conclusion, nous pouvons logiquement penser qu'une assistance du phényle peut être la cause du résultat observé dans l'électrolyse de l'iodo-2 phényl-1 propane (Schéma 3).

signaux décrits sont rapportés en valeur de  $\delta$ , par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne. Les études de chromatographie en phase vapeur (CPV) ont été effectuées sur un appareil à détection par ionisation de flamme Perkin-Elmer type F 11; le gaz vecteur est de

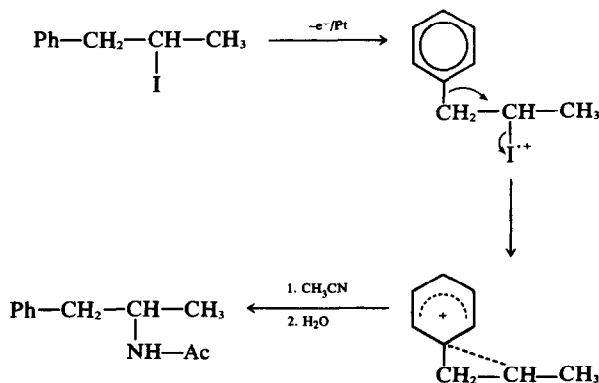


SCHÉMA 3

La formation d'un seul produit, à partir de l'ion phénonium, conduit alors à envisager une dissymétrie dans l'ion ponté comme cela a été avancé pour expliquer le résultat, d'ailleurs analogue au nôtre, de la trifluoroacétylase du tosylate  $\text{Ph-CH}_2\text{-CH(OTs)CH}_3$ .<sup>24</sup>

En conclusion, dans notre étude, nous avons bien

l'azote R (débit 20 ml/min); la nature de la colonne analytique utilisée est la suivante: 10% Carbowax 20 M sur chromosorb W 80/100 (lavé à l'acide et traité DMCS); longueur de la colonne 1-50 m;  $\phi = 1/8$  de pouce (inox); température de colonne 150°C.

La source de tension utilisée est un potentiostat Tacu-sel PRT 40 auquel il est souvent indispensable d'adjoindre une alimentation continue P. Fontaine (0 à 150V) afin de

rester dans les limites de régulation du PRT 40.

La différence de potentiel entre anode et électrode de référence\* est contrôlée de façon continue à l'aide d'un millivoltmètre—PH-mètre Tacussel type TS 7.

L'acétonitrile utilisé comme solvant dans les électrolyses est purifié par double distillation sur anhydride phosphorique et stocké, avant utilisation, sur colonne de tamis 3Å.

#### Technique opératoire générale

Les électrolyses sont effectuées dans une cellule Tacussel (type RM 106) munie d'une jaquette thermostatique et d'un dispositif d'agitation mécanique. L'anode (électrode Tacussel Pt 33) et la cathode (électrode Tacussel Pt 16) sont séparées: le compartiment anodique contient 100 cm<sup>3</sup> d'une solution 0.1 M de l'iodure à électrolyser dans l'acétonitrile additionné de perchlorate de lithium 0.5 M (électrolyte-support); le compartiment cathodique est constitué d'une allonge (Tacussel type PDL 1 RR) en verre fritté contenant uniquement une solution de perchlorate de lithium 0.5 M dans l'acétonitrile, ce dernier compartiment doit être nettoyé périodiquement au cours d'une même électrolyse.

Les électrolyses sont réalisées à intensité constante, pour cela, la tension continue régulée fournie par le PRT 40 n'est pas appliquée entre l'électrode de référence et l'anode, mais aux bornes d'une résistance variable. La valeur de l'intensité est choisie de façon que la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'anode soit inférieure à 2 volts. Le degré d'avancement de l'électrolyse est suivi par dosages périodiques de l'iode libéré dans le bain électrolytique par une solution titrée de thiosulfate de sodium 0.025 N (dosage sur un prélèvement d'un cm<sup>3</sup>). Le temps d'électrolyse varie entre 10 et 16 h ce qui correspond à environ 80% du temps nécessaire pour une électrolyse totale. La réaction d'électrolyse est effectuée à l'abri de la lumière.

Après coupure du courant, l'agitation mécanique est maintenue et 10 cm<sup>3</sup> d'eau sont ajoutés. L'iode est éliminé par addition de 10 cm<sup>3</sup> d'une solution environ 5 N de thiosulfate de sodium. La solution, ainsi débarrassée de l'iode, est distillée sous vide dans un évaporateur rotatif; le résidu obtenu est mis en solution éthérée et est débarrassé des espèces minérales (perchlorate de lithium-tétrathionate de sodium) par lavage à l'eau. Les eaux de lavage sont traitées en continu à l'éther pendant 12 h. Les éthers sont rassemblés; après séchage (sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et évaporation sous vide, on obtient le brut d'électrolyse.

Ce brut d'électrolyse est soumis d'abord à une étude analytique en CPV, afin de connaître sa composition puis à une chromatographie sur colonne de silice (Merck 0.05-0.20 mm) en vue de séparer ses différents composants. En règle générale, le reste d'iodure non électrolysé est élué à l'éther de pétrole ou avec un mélange d'éther de pétrole et de benzène (80%-20%) tandis que les N-alkylacétamides sont élués avec un mélange benzène-acétate d'éthyle (80%-20%) ou plus souvent à l'acétate d'éthyle pur. Lorsque plusieurs acétamides sont obtenus dans une même électrolyse, ils sont élués le plus souvent simultanément et leur dosage est effectué soit par RMN en choisissant un signal caractéristique pour chacun

des produits, soit par CPV après étalonnage (précision des deux méthodes: 5%).

Tous les N-alkylacétamides obtenus par électrolyse sont identifiés d'une part par comparaison de leurs caractéristiques spectrales (IR, RMN) à celles d'échantillons authentiques obtenus par voie chimique (réaction de Schotten-Baumann sur l'amine<sup>26</sup> ou réaction de Ritter sur l'alcool) et d'autre part par comparaison de leurs temps de rétention en CPV à ceux des mêmes échantillons authentiques.

Le rendement de la réaction d'électrolyse est calculé par rapport à la quantité d'iodure effectivement électrolysé, c'est à dire que si l'iodure qui n'a pas été électrolysé est volatil, il se trouve chassé lors de l'évaporation sous vide et la masse de brut obtenue intervient alors totalement dans le calcul du rendement; si l'iodure qui n'a pas été électrolysé n'est pas volatil, il se retrouve dans le brut de l'électrolyse après évaporation sous vide; la masse de brut est alors diminuée de la masse d'iodure isolée par chromatographie sur colonne; c'est la masse ainsi corrigée qui sert de base au calcul du rendement.

#### Electrolyse de l'iodo-2 phényl-1 propane (exp. 1)

L'électrooxydation de 96% de la quantité initiale d'iodure (1.663 g; 0.0068 mole), sous une intensité de 50 mA, conduit à 1.103 g de brut. L'iodure non électrolysé (60 mg) est séparé de la fraction amide. Le spectre RMN de la fraction amide montre que nous avons obtenu un mélange des amides 1, 2 et 3, les amides 2 et 3 ne figurant qu'à l'état de traces.

#### Electrolyse de l'iodure de cycloheptyle (exp. 2)

Lorsque 88% de la quantité initiale d'iodure de cycloheptyle ont été électrolysés, sous une intensité de 27mA, on isole 1.079 g de brut. L'analyse CPV montre qu'il s'agit de l'amide 4 avec quelques traces de l'amide 5.

#### Electrolyse de l'iodure d'octyle-2 (exp. 3)

Le traitement du bain d'une électrolyse conduite à 67%, sous une intensité de 20mA, fournit 1.50 g de brut. L'iodure non électrolysé (790 mg) est séparé de la fraction amide. Le dosage des amides 6, 7 et 8 a été réalisé par CPV.

#### Electrolyse de l'iodure de n-propyle (exp. 4)

Lorsque 85% de la quantité initiale d'iodure de n-propyle ont été électrolysés, sous une intensité de 20mA, on isole 598 mg de brut. Le spectre RMN du brut chromatographié est la superposition des spectres de l'amide 9 et de l'amide 10. Le dosage de ces 2 amides a été effectué à partir du signal du CH<sub>2</sub> ( $\delta = 3.10$  ppm) pour 9 et celui du CH ( $\delta = 3.93$  ppm) pour 10.

#### Electrolyse de l'iodure de n-butyle (exp. 5)

Le traitement du bain d'une électrolyse conduite à 90% sous une intensité de 30mA fournit 726 mg de brut correspondant à un mélange des deux amides 11 et 12. Le dosage a été effectué sur le brut chromatographié en choisissant le signal du CH<sub>2</sub> ( $\delta = 3.17$  ppm) pour 11 et celui du CH ( $\delta = 3.87$  ppm) pour 12.

#### Electrolyse de l'iodure d'isobutyle (exp. 6)

Lorsque 82% de la quantité initiale d'iodure d'isobutyle ont été électrolysés avec une intensité de 20mA, on isole 803 mg de brut. Par chromatographie sur 10 g de silice, les deux amides 12 et 13 sont élués séparément: 13 au

\*L'électrode de référence utilisée est l'électrode de Pleskov Ag/AgNO<sub>3</sub> 10<sup>-2</sup> M en solution dans CH<sub>3</sub>CN et LiClO<sub>4</sub> 0.5 M en solution dans CH<sub>3</sub>CN (électrode à remplissage Tacussel type RDJ 10/Ag).

mélange benzène-acétate d'éthyle (80%-20%) et 12 à l'acétate d'éthyle pur. Le dosage a été effectué à partir des masses isolées de chacun des 2 produits.

#### Electrolyse de l'iodure de cyclohexylcarbinyne (exp. 7)

L'électrolyse de 66% de la quantité initiale d'iodure de cyclohexylcarbinyne sous une intensité de 20mA conduit à 763 mg de brut. L'analyse CPV de ce brut montre qu'il y a environ 5% de produit non identifié, 16% d'amide 4 et 79% d'amide 5.

#### Electrolyse de l'iodure de $\beta$ -phényléthyle (exp. 8)

Le traitement d'une électrolyse conduite à 92% sous une intensité de 60mA fournit 1.599 g de brut. L'iodure non électrolysé (180 mg) est séparé de la fraction amide qui a été identifiée à l'amide 14.

#### Electrolyse de l'iodure de $\beta$ -phényléthyle- $\alpha,\alpha$ - $d_2$ (exp. 9)

Dans le but de vérifier la structure de l'iodure restant non électrolysé (position du deutérium dans la molécule), l'électrolyse n'a été conduite qu'à 80% (intensité 60mA). Après le traitement habituel, on obtient 1.710 g de brut. D'après le spectre RMN, la fraction éluee à l'éther de pétrole (450 mg) ne correspond pas uniquement à l'iodure initial non électrolysé avec le deutérium en position  $\alpha$ . La spectrographie de masse (présence d'un signal à 360 unités de masse) a permis de déterminer qu'il s'agissait d'un mélange d'iodure non électrolysé et d'un dérivé diiodé qui provient, sans doute, de l'ioduration électrochimique du noyau aromatique de l'iodure non électrolysé.<sup>27</sup> Le spectre RMN de la fraction amide montre qu'il s'agit d'un mélange 50/50 des 2 amides 15 et 16. Le dosage a été effectué sur les 2 CH<sub>2</sub> ( $\delta$  = 2.78 ppm et  $\delta$  = 3.38 ppm).

#### Syntheses d'iodures

**Iodo-2 phényl-1 propane.** 1.663 g d'iodo-2 phényl-1 propane a été obtenu en adaptant la technique utilisée par Kenyon et coll<sup>28</sup> pour préparer le chlorure correspondant (remplacement du chlorure d'éthylmagnésium par l'iodure d'éthylmagnésium) Eb<sub>10</sub> = 117-118°C [RMN (CCl<sub>4</sub>): 1.88 (3H, d, Me); 3.18 (2H, mult., CH<sub>2</sub>); 4.37 (1H, mult, CH); 7.25 (5H, d, ArH)].

#### Iodure de cyclohexylcarbinyne

Il a été obtenu par échange bimoléculaire entre le tosylate de cyclohexylcarbinyne et NaI selon la méthode générale de Finkelstein.<sup>29</sup> Le tosylate utilisé résultait de l'action du chlorure de p-toluène sulfonyle sur le cyclohexylcarbinyne<sup>30</sup> obtenu par réduction à l'hydrure de l'acide cyclohexanecarboxylique. Eb<sub>15</sub> = 87-88°C [RMN (produit pur): 1.50 (11H, massif large, cycle); 3.08 (2H, d, CH<sub>2</sub>-I)].

#### Iodure d'octyl-2

L'iodure d'octyl-2 a été synthétisé par action de PI<sub>3</sub> sur l'octanol-2 selon la méthode de Berlak et Gerrard.<sup>31</sup> Eb<sub>15</sub> = 95°C [RMN (produit pur): 0.90 (3H, mult., CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.31 (10H, massif aigu, 5CH<sub>2</sub>); 1.85 (3H, d, CH<sub>3</sub>-CH); 4.10 (1H, mult., CH)].

#### Iodure de $\beta$ -phényléthyle

Synthèse identique à celle de l'iodure de cyclohexylcarbinyne, l'alcool initial étant commercial. Eb<sub>10</sub> = 110°C [RMN (produit pur): 2.98 (4H, mult, 2CH<sub>2</sub>); 7.12 (5H mult, ArH)].

#### Iodure de $\beta$ -phényléthyle- $\alpha,\alpha$ - $d_2$

Synthèse identique à celle de l'iodure non marqué.

L'alcool deutérié est obtenu par réduction du phénylacétate d'éthyle par LiAlD<sub>4</sub>: 9.1 g d'ester (0.05 mole) sont réduits par 1 g de LiAlD<sub>4</sub> (0.024 mole) en solution étherée. Après reflux pendant 7 à 8 h et hydrolyse acide par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%, on obtient un mélange d'ester non réduit et d'alcool que l'on sépare par chromatographie sur silice (100 g). On obtient ainsi 3.5 g (0.028 mole) d'alcool deutérié pur (rdt: 56%); [RMN (produit pur): 2.92 (2H, s, CH<sub>2</sub>-Ar); 7.05 (5H, massif aigu, ArH)].

#### BIBLIOGRAPHIE

- L. L. Miller et A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 593 (1967)
- J. T. Keating et P. S. Skell, *J. Org. Chem.* **34**, 1479 (1969)
- J. T. Keating et P. S. Skell, *Carbonium ions*, G. A. Olah et P. v R. Schleyer, Wiley Interscience New York, 1970, Vol. II, Chap. 15
- P. Mison, Thèse de doctorat, Lyon, 1969, p. 48 et 57
- H. Christol, A. Laurent et M. Mousseron, *Bull. Soc. Chim.* 2313 (1961)
- R. Jacquier et H. Christol, *Bull. Soc. Chim.* 596 (1957)
- A. Streiweiser et W. D. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2888 (1957)
- J. D. Roberts et M. Halmann, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5759 (1953)
- P. S. Skell et I. Starer, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2971 (1960)
- G. J. Karabatsos, C. E. Orzech Jr. et S. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4394 (1965)
- H. J. Bayless, F. D. Mendicino et L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5790 (1965)
- A. T. Jurewicz, J. H. Bayless et L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5788 (1965) et **91**, 1790 et 1795 (1969)
- G. J. Karabatsos, S. Meyerson et coll, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5649 et 5651 (1966)
- J. H. Bayless, A. T. Jurewicz et L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4466 (1968)
- L. Friedman et A. T. Jurewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1800, 1803 et 1808 (1969)
- J. M. Kornprobst, A. Laurent et E. Laurent-Dieuzeide, *Bull. Soc. Chim.* 3657 (1968) et 1490 (1970)
- I. L. Reich, A. Diaz et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5635 (1969)
- C. C. Lee et J. E. Kruger, *Canad. J. Chem.* **44**, 2343 (1966);<sup>b</sup> C. C. Lee, A. J. Cessna, E. C. K. Ko et S. Vassie, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5688 (1973)
- C. C. Lee et W. Kao-Ying Chwang, *Canad. J. Chem.* **48**, 1025 (1970)
- B. Jacquet, Thèse de spécialité, Lyon, 1971
- A. P. Krapcho et R. G. Johanson, *J. Org. Chem.* **36**, 146 (1971)
- C. C. Lee, G. P. Slater et J. Spinks, *Canad. J. Chem.*, **35**, 1417 (1957)
- C. C. Lee, R. Tkachuk et G. P. Slater, *Tetrahedron*, **7**, 206 (1959)
- J. E. Nordlander et W. G. Deadman *Tetrahedron Letters* 4409 (1967) et *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1590 (1968)
- S. Winstein et R. Baker *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2071 (1964)
- A. I. Vogel, *A text-book of organic chemistry*, 3<sup>ème</sup> édition, Longmans, London, 1956, p. 582
- L. L. Miller, *Tetrahedron Letters* 1831 (1968)
- J. Kenyon, H. Phillips et V. P. Pittmann, *J. Chem. Soc.* 1072 (1935)
- H. Finkelstein, *Ber.* **43**, 1528 (1910)
- L. F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for organic synthesis*, J. Wiley and Sons, New York, 1967, p. 1180
- M. C. Berlak et W. Gerrard, *J. Chem. Soc.* 2311 (1949)