

ELECTROOXYDATION D'IODURES D'ALKYLE EN SOLUTION DANS L'ACETONITRILE-II

EVOLUTION DU RADICAL-CATION R-I^{•+} ENGENDRE A L'ELECTRODE EN FONCTION DE LA STRUCTURE DE R

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—Les résultats stéréochimiques (75% de racémisation) avec l'iodure d'octyl-2 en electrooxydation confirment pour les structures secondaires et tertiaires, le passage par un carbocation qui ne semble pas totalement libre. La distribution des produits en fonction de la nucléophilie du nitrile est étudiée, mais seule une étude de la distribution isotopique dans les produits d'électrolyse de l'iodure de n-propyle-1,1-d₂ nontr qui pour les iodures primaires, les produits se forment à partir du radical-cation soit par assistance du solvant, soit par assistance d'un groupement voisin.

Les iodures d'alkyle s'oxydent dans l'acétonitrile en conduisant à des N-alkylacétamides.^{1a et 1b} A la suite de comparaisons avec les trifluoroacétolyses, nous avons précédemment^{1b} souligné, pour les structures primaires, qu'une formation des produits directement à partir du radical-cation (Schéma 1, voies a et b) nous paraissait pouvoir rendre mieux compte des résultats expérimentaux que le mécanisme par carbocation communément admis jusqu'à maintenant (Schéma 1, voie c). Dans la présente publication, nous développons les expériences qui nous ont permis de confirmer cette hypothèse et de montrer sans ambiguïté la formation du carbocation dans le cas des structures secondaires et tertiaires.

ELECTROLYSE DE L'IODURE D'OCTYL-2 OPTIQUEMENT ACTIF

Une attaque directe de type S_N2 par le solvant (Schéma 1, voie a) sur le radical-cation doit s'accompagner d'une inversion de configuration au niveau du carbone fonctionnel. Pour déceler l'éventuelle assistance du solvant, il suffit d'électrolyser un iodure présentant un centre fonctionnel chiral.

Lorsque l'iodure d'octyl-2 optiquement actif est électrolysé, la distribution des produits transposé et non transposé est analogue à celle observée pour l'iodure racémique.^{1b} Les mesures polarimétriques effectuées montrent que le N-(octyl-2) acétamide obtenu présente une activité optique traduisant que la réaction se fait avec une inversion de configuration de 25% (75% de racémisation‡).

A titre de comparaison, nous rapportons dans le Tableau 1 les résultats stéréochimiques de l'acétolyse et de la réaction de Ritter obtenus avec le même système octyl-2. Ce Tableau montre d'une part, que l'inversion totale de configuration traduisant la participation du solvant dans la solvolysé ne se retrouve pas dans l'électrolyse de l'iodure et, d'autre part, que les évolutions stéréochimiques des

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

‡Le N-(octyl-2) acétamide ayant été séparé du mélange d'amides par CPV préparative, nous avons vérifié sur un échantillon authentique, d'activité optique connue, qu'il n'y avait pas de racémisation de ce produit pendant cette opération. Par ailleurs, l'iodure non électrolysé présente, après réaction, plus de 96% de son activité optique initiale.

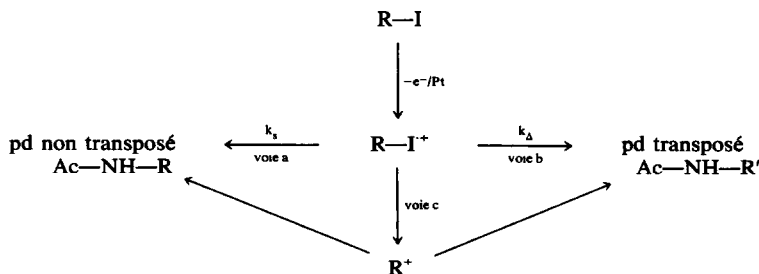


SCHÉMA 1

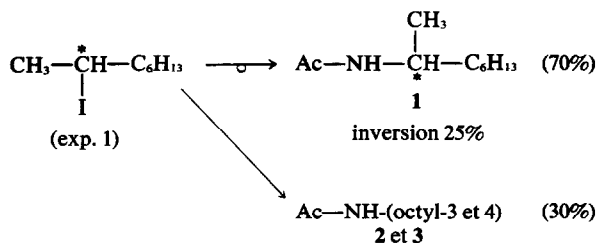


Tableau 1. Evolutions stéréochimiques observées dans différentes réactions à partir du système octyl-2 optiquement actif

Nature de la réaction	% d'inversion de configuration	Référence
Acétylolyse du tosylate	100	4
Réaction de RITTER	10	Présent travail
Electrolyse de l'iodure	25	Présent travail

réactions d'électrolyse et de Ritter sont voisines.

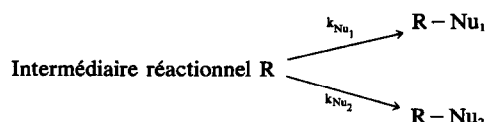
Notre résultat apparaît donc, tout au moins pour les structures secondaires, en faveur d'un intermédiaire carbocationique. Précisons cependant que le carbocation ainsi formé ne nous semble par pouvoir être considéré comme un carbocation totalement libre puisque la racémisation totale caractéristique de ce type d'ions² ne se retrouve pas dans notre cas. Nous pensons que l'inversion de configuration observée peut émaner soit d'une protection par le groupement partant, soit d'une protection par l'électrode comme cela a déjà été évoqué pour expliquer l'évolution stéréochimique de l'électroréduction de la liaison carbone-halogène.³

ELECTROLYSES D'IODURES EN SOLUTION DANS DIFFERENTS MELANGES D'ACÉTONITRILE ET DE BENZONITRILE

La technique d'addition d'un nucléophile fort dans le milieu réactionnel a été largement utilisée⁵⁻⁸ en solvolyses pour préciser des mécanismes de réaction. A la suite de ces études,⁵⁻⁸ il est aujourd'hui admis que, plus un intermédiaire est stable, plus il est sélectif vis à vis des nucléophiles. A la limite, un intermédiaire très instable n'aurait pas de barrière d'activation pour réagir avec les nucléophiles, les vitesses d'attaque par les deux réactifs concurrents dépendraient alors uniquement de leur concentration relative et le rapport des constantes de vitesse, eq. (1) serait égal à l'unité.*

La sélectivité d'un intermédiaire vis à vis de deux

nucléophiles Nu₁ et Nu₂ est définie par le rapport des constantes de vitesse de réaction avec chaque nucléophile. Si la concentration de chaque nucléophile est importante par rapport à celle du composé subissant la réaction, la sélectivité est reliée à la distribution des produits par l'équation (1).⁷



Nu₁ et Nu₂: nucléophiles concurrents

$$\frac{k_{\text{Nu}_1}}{k_{\text{Nu}_2}} = \frac{\% \text{R}-\text{Nu}_1}{\% \text{R}-\text{Nu}_2} \times \frac{[\text{Nu}_2]}{[\text{Nu}_1]} \quad (1)$$

k_{Nu₁} et k_{Nu₂}: constantes de vitesse de la réaction entre R et Nu₁ d'une part et entre R et Nu₂ d'autre part.

k_{Nu₁}/k_{Nu₂}: sélectivité ou facteur de compétition.

Cette technique a également été utilisée en électrochimie en réalisant notamment des mélanges d'acétonitrile et d'eau ou d'acétonitrile et d'acide acétique.¹⁰⁻¹² Ces études mettent en évidence une application assez délicate de la technique de compétition entre plusieurs nucléophiles aux réactions électrochimiques. La difficulté d'application a été attribuée à une solvation préférentielle de l'anion de l'électrolyte-support par l'un des deux solvants conduisant à une composition du mélange de solvants au voisinage de l'anode différente de celle du sein de la solution.^{10,11}

Il nous a semblé que l'utilisation d'un solvant de même nature que l'acétonitrile pouvait peut-être résoudre ce problème de solvation préférentielle. Par ailleurs, dans notre cas, le deuxième nucléophile ajouté ne doit pas provoquer un déplacement direct de l'iode dans la molécule d'iodure avant même qu'elle ait été oxydée; c'est à dire qu'il ne faut pas un solvant à fort pouvoir nucléophile.

Liler et Kosanovic¹³ ont constaté que le benzonitrile est moins nucléophile que l'acétonitrile. Comme sa constante diélectrique est aussi inférieure à celle de l'acétonitrile, toute réaction purement chimique (réaction de solvolyses) dans un mélange acétonitrile-benzonitrile peut être à priori

*Signalons aussi qu'à la limite opposée Ritchie a trouvé pour des intermédiaires réactionnels ioniques très stables, une sélectivité constante.⁹

Tableau 2.

R-I	Composition du mélange de solvants	% acétamide % benzamide	$\frac{[C_6H_5CN]}{[CH_3CN]}$	$\frac{k_{CH_3CN}^b}{k_{C_6H_5CN}}$
$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ CH-I \\ \diagup \\ H_3C \end{array}$	83% CH ₃ CN	6-69	0-21	1-40
	17% C ₆ H ₅ CN			
	61% CH ₃ CN	2-33	0-63	1-47
	39% C ₆ H ₅ CN			
	35% CH ₃ CN			
65% C ₆ H ₅ CN	0-69	1-89	1-31	
(CH ₃) ₃ C-I	83% CH ₃ CN	$\frac{25}{3} = 19$	0-21	3-99 ^a
	17% C ₆ H ₅ CN	$\frac{26}{4} = 24$	0-21	5-04 ^a
	61% CH ₃ CN	7-33	0-63	4-62
	39% C ₆ H ₅ CN			
	35% CH ₃ CN			
65% C ₆ H ₅ CN	2-44	1-89	4-61	

^a Nous avons pris deux valeurs pour les pourcentages d'acétamide et de benzamide car il ne nous a pas été possible d'accéder à une valeur exacte dans ce cas (cf partie expérimentale)

^b Calculé au moyen de l'équation 2.

écartée puisque ce milieu sera à la fois moins nucléophile et moins ionisant que l'acétonitrile seul.* L'utilisation du benzonitrile nous a donc paru convenable. Dans ce cas, il doit se former un mélange de N-alkylacétamide et de N-alkylbenzamide. Par dosage, nous pourrions calculer la sélectivité correspondante au moyen de l'équation (2):

$$\frac{k_{CH_3CN}}{k_{C_6H_5CN}} = \frac{\% \text{ acétamide}}{\% \text{ benzamide}} \times \frac{[C_6H_5CN]}{[CH_3CN]} \quad (2)$$

Une étude de la variation de la sélectivité en fonction de la structure de l'iodure électrolysé devait en principe nous permettre de déduire la nature du précurseur des produits (carbocation ou radical-cation). En effet, si le facteur de compétition décroît de façon continue et tend vers un en passant d'une structure tertiaire à une structure primaire, cela sera significatif d'un précurseur carbocationique puisqu'un carbocation tertiaire est plus stable qu'un secondaire, lui-même plus stable qu'un primaire.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2. Bien que nous ayons pris la précaution d'utiliser deux nucléophiles de même nature en vue de supprimer le phénomène de solvation préférentielle, nous avons tenu à vérifier si nous nous étions totalement affranchis de ce phénomène en réalisant pour chaque substrat plusieurs mélanges de solvants. Pour une structure donnée, en prenant les concentrations en solvants du sein de la solution, nous trouvons aux erreurs

expérimentales près un facteur de compétition constant quelle que soit la composition du mélange de solvants. Ce fait confirme la validité de nos résultats puisqu'il met en évidence que l'intermédiaire réactionnel réagit dans une zone où les concentrations en solvants sont identiques à celles du sein de la solution.

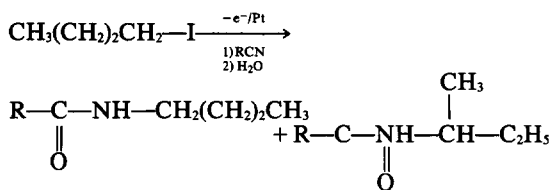
Nous pouvons constater (Tableau 2) que le rapport $k_{CH_3CN}/k_{C_6H_5CN}$ décroît d'une valeur voisine de 5 à une valeur voisine de 1,5 lorsque nous passons d'un iodure tertiaire à un iodure secondaire. A la suite de l'étude stéréochimique précédente, ce résultat vient confirmer une nouvelle fois l'intermédiaire carbocationique précurseur des produits pour les structures aliphatiques secondaires et tertiaires.

Les essais réalisés avec l'iodure d'éthyle dans différents mélanges de solvants ont été infructueux. En effet, avec cet iodure, la transformation en acétamide et en benzamide s'est faite avec un rendement trop faible pour permettre des dosages significatifs en chromatographie phase vapeur.

A la suite de ce résultat, nous avons pensé qu'un déplacement, dans une étape lente, de l'atome d'iode de la liaison C-I⁺ par le solvant doit être, comme une réaction de solvolysé, sensible au pouvoir nucléophile du solvant utilisé. Dans ces conditions, un changement de solvant doit influencer la distribution des produits. Pour vérifier notre hypothèse du déplacement de l'iode par le solvant dans les radicaux-cations à substrats primaires, il nous a paru suffisant d'électrolyser un iodure primaire en solution dans chaque solvant pris séparément (acétonitrile d'une part et benzonitrile d'autre part) et de comparer les résultats obtenus. Le benzonitrile étant moins nucléophile que l'acétonitrile,¹³ nous nous attendions à voir le pour-

*Notons que la réaction de solvolysé n'a pas lieu dans l'acétonitrile sous nos conditions opératoires.

centage de transposition croître en l'utilisant comme solvant d'électrolyse.



si R=CH₃* 58% 42%
si R=C₆H₅ (exp. 4) 60% 8 40% 9

SCHÉMA 2

Nous pensons que ce résultat peut être interprété de deux façons différentes: (a) Les radicaux-cations RI⁺ sont très probablement des espèces instables, même lorsque R est un substrat primaire.† De ce fait, l'énergie d'activation correspondant au déplacement de l'iode dans cette espèce doit être faible comparativement à l'énergie d'activation nécessaire à la dissociation d'un tosylate par exemple dans une réaction de solvolysé. En conséquence, s'il y a effectivement participation du solvant au déplacement de l'iode dans un radical cation à substrat primaire, l'état de transition (complexe solvant/radical-cation) doit être proche de l'état initial (Schéma 3).

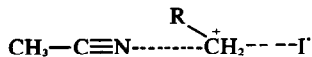


SCHÉMA 3

Il est alors probable que les nucléophilies des deux nitriles que nous avons choisis sont trop proches pour que nous puissions déceler une variation dans la distribution des produits consécutive au changement de solvant.

*Résultats de la réf. 1b.

† Cette instabilité peut être qualitativement estimée à partir des résultats de spectrographie de masse: le pic moléculaire (RI⁺) du spectre de masse de l'iodure de n-butyle ne représente pas plus de 40% du pic de base (signal correspondant au carbocation de n-butyle) tandis que pour l'iodure de s butyle (où il y a, rappelons-le, formation d'un carbocation en électrolyse) le pic moléculaire représente environ 30% du pic de base.

(b) La deuxième hypothèse possible est d'envisager une coupure de la liaison C-I⁺ puis une capture par le solvant, c'est à dire, la formation d'un carbocation primaire. Dans ce cas, la distribution des produits observée (60% de produit de substitution non transposé) montre que la réaction du cation primaire avec le solvant doit être plus rapide que son réarrangement en carbocation secondaire.

Pour lever cette ambiguïté, nous avons électrolysé l'iodure de n-propyle-1,1-d₂.

ELECTROLYSE DE L'IODURE DE n-PROPYLE-1,1-d₂

De nombreuses études ont été faites¹⁴ sur le système n-propyle. Elles ont montré que l'ionisation de ce système conduit à la formation d'intermédiaires cyclopropanes protonés (Schéma 4) dont l'équilibration entraîne une distribution du deutérium dans les composés n-propyliques formés.

Il est par exemple connu que les solvolyses des perchlorates d'alkylmercure^{15,16} engendrent des carbocations par suite d'une libération de mercure métallique (Schéma 5), et dans le cas particulier de la trifluoroacétylolyse du perchlorate de propyl-1 mercure-¹⁴C-1, il a été observé 25% de réarrangement isotopique dans la fraction trifluoroacétate de propyl-1.^{17,18}

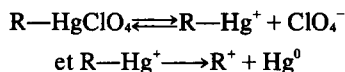


SCHÉMA 5

Si l'électrolyse de l'iodure correspondant donne aussi naissance à un carbocation, nous devons observer un réarrangement isotopique dans la fraction N-(n-propyl)acétamide.

Par électrolyse (exp. 5) de l'iodure de n-propyle-1,1-d₂ nous obtenons un mélange de N-(n-propyl-d₂) acétamide 10 et de N-(isopropyl-d₂) acétamide 11. Ces deux amides sont séparés par chromatographie en phase vapeur préparative. L'analyse des spectres de RMN et de masse montre que le N-(n-propyl-d₂) acétamide ainsi obtenu est marqué à plus de 98% en position 1, c'est à dire qu'il y a au maximum 2% de réarrangement isotopique. Le N-(isopropyl-d₂)

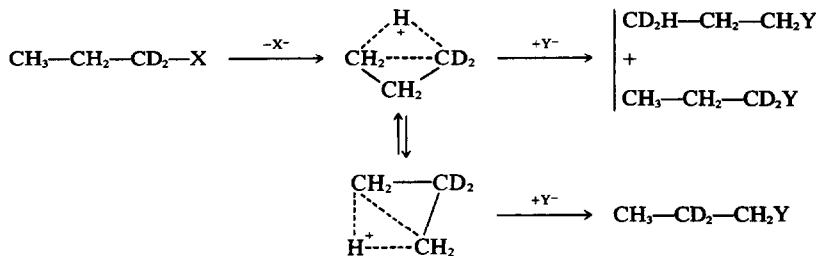
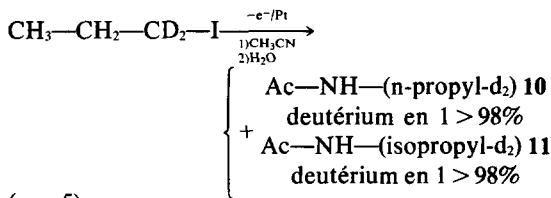


SCHÉMA 4



(exp.5)

acétamide lui, présente également plus de 98% de deutérium en position 1.

Ces résultats ne sont pas en accord avec l'évolution du radical-cation initialement engendré à l'électrode (Schéma 1) est largement fonction de la nature de R. D'une façon générale, nous avons précisé que: (a) si R est un groupement aliphatique secondaire ou tertiaire, le radical-cation se décompose en carbocation (Schéma 1, voie c) à partir duquel se forment les produits et le carbocation engendré ne nous semble pas avoir le caractère de carbocation totalement libre; et (b) si R est un groupement aliphatique primaire, le radical-cation a un temps de vie fini et la coupure de la liaison C-I⁺ est exclusivement assistée soit par le solvant, soit par un groupement voisin (Schéma 1, voies a et b).

A la suite de notre travail, il apparaît que l'évolution du radical-cation initialement engendré à l'électrode (Schéma 1) est largement fonction de la nature de R. D'une façon générale, nous avons précisé que: (a) si R est un groupement aliphatique secondaire ou tertiaire, le radical-cation se décompose en carbocation (Schéma 1, voie c) à partir duquel se forment les produits et le carbocation engendré ne nous semble pas avoir le caractère de carbocation totalement libre; et (b) si R est un groupement aliphatique primaire, le radical-cation a un temps de vie fini et la coupure de la liaison C-I⁺ est exclusivement assistée soit par le solvant, soit par un groupement voisin (Schéma 1, voies a et b).

Ainsi l'électrooxydation des iodures d'alkyle en solution dans l'acétonitrile ne nous semble pas être, comme beaucoup d'autres réactions, une source de carbocations primaires. Il est néanmoins intéressant de souligner que le changement de mécanisme se fait en passant d'une structure primaire à une structure secondaire dans les réactions d'électrolyse, alors que celui-ci se fait généralement en passant d'une structure secondaire à une structure tertiaire dans les réactions de solvolysse.

PARTIE EXPERIMENTALE

Electrolyses

La technique opératoire générale est celle décrite précédemment.^{1b}

Electrolyse de l'iodure d'octyl-2 optiquement actif (exp. 1). Pour avoir suffisamment d'amides formées et d'iodure restant non électrolysé, nous avons utilisé une concentration initiale en iodure quatre fois plus élevée que dans les autres cas (0.04 mole dans 100 cm³). L'électrolyse a été arrêtée lorsque 7/1000 ème de mole d'iodure ont été oxydés sous une intensité de 22 mA (ce qui correspond à une oxydation de 70% de la quantité

d'iodure normalement introduite dans les autres électrolyses). Après le traitement habituel, on isole 4.536 g de brut qui sont chromatographiés sur 60 g de silice. L'iodure non électrolysé est élué à l'éther de pétrole et présente un $[\alpha]_D^{20} = -33.346$ (produit sans solvant, l = 1 dm, $\alpha_D^{20} = -44.08$) c'est à dire une pureté optique de 67%.¹⁹ Les amides 1, 2 et 3 sont identifiées et dosées par CPV. L'amide 1 est ensuite séparée du mélange d'amides par CPV préparative (Acrograph Autoprep. 705, colonne 20%, carbowax 20 M chromosorb W80/100, DMCS, 1.50 m, $\theta = 3/8$, θ colonne: 155°C). L'amide 1 ainsi isolée présente un $[\alpha]_D^{20} = -8.378$ (l = 1 dm, alcool 100, c = 0.74, $\alpha_{365}^{20} = -0.062$) c'est à dire une pureté optique de 17%.*

Electrolyses des iodures de t-butyle et d'isopropyle dans différents mélanges de solvants (exp. 2 et 3). Les mélanges de solvants sont préparés par pesée et en quantité suffisante pour permettre, à partir d'un mélange donné, de réaliser la série d'expériences 2 et 3. Le seul changement dans les conditions opératoires est la substitution de l'acétonitrile par le mélange de solvants désiré dans l'anolyte. Toutes les électrolyses des expériences 2 et 3 sont réalisées sous une intensité de 30 mA pendant 8h. Les dosages sont effectués en injectant directement les bruts d'électrolyse en CPV (colonne 10% FFAP, chromosorb W80/100 DMCS, 3 m, $\phi = 1/8$, pour les amides 4 et 5: température initiale de colonne 115°C température finale 210°C avec programmation de température de 6°C/min sans période initiale pour les amides 6 et 7: température initiale de colonne 95°C, température finale 210°C, avec programmation de température de 6°C/min sans période initiale). Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3.

Electrolyse de l'iodure de n-butyle dans le benzonitrile (exp. 4). L'électrolyse est faite sous une intensité de 30 mA pendant 9 h. Après le traitement habituel, le benzonitrile est éliminé par distillation dans un claisen sous pression réduite ($E_{b,18} = 73-75^\circ\text{C}$). Le résidu de la distillation (1.145 g) est chromatographié: les deux benzamides 8 et 9 sont ainsi séparées du reste du benzonitrile. Le dosage est effectué par RMN sur le CH₂ ($\delta = 3.37$ ppm pour 8 et sur le CH ($\delta = 4.06$ ppm) pour 9.

Electrolyse de l'iodure de n-propyle-1,1-d₂ (exp. 5). L'électrolyse de l'iodure de n-propyle-1,1-d₂ a été faite sous une intensité de 20 mA et arrêtée lorsque 77% de la quantité initiale d'iodure ont été électrolysés. Le brut de la réaction est injecté en CPV préparative (colonne 20% Carbowax 20 M, chromosorb W60/80, 3 m, $\theta = 3/8$). Les amides 10 et 11 sont ainsi séparés et leur pureté chimique vérifiée par CPV analytique avant d'être étudiés en RMN et en spectrographie de masse. Amide 10: RMN (CCl₄): 0.91 (3 H, tr., CH₃); 1.43 (2 H, massif, CH₂); 1.91 (3 H, s, CH₃—CO); 7.85 (1 H, massif, NH). Masse m/e (%): 32 (100); 43 (48); 44 (29); 60 (8); 46 (32); 74 (25); 88 (15); 103 (50). La localisation du deutérium à plus de 98% en position C₁ est faite à partir de la spectrographie de masse (absence des pics 86-87-72 et 73) et de la RMN (aucun signal CH₂—NH ou CDH—NH). Amide 11: RMN (CCl₄): 1.10 (4 H, d, CH₂ + CD₂H); 1.90 (3 H, s, CH₃—CO); 3.91 (1 H, mult., CH); 7.73 (1 H, massif, NH). Masse m/e (%): 43 (62); 44 (100); 45 (20); 46 (99); 60 (38); 86 (22); 88 (24); 103 (86). La localisation du deutérium à plus de 98% en position C₁ est déterminée en raison de l'abondance relative des pics 86 et 88 et de l'absence du pic 87 en spectrographie de masse.

SYNTHESES

Synthèse de l'iodure d'octyl-2 optiquement actif. L'iodure d'octyl-2 optiquement actif a été synthétisé par

*Se reporter à la synthèse de l'amide 1 de référence optiquement actif. Les pouvoirs rotatoires sont mesurés à l'aide d'un polamètre Perkin-Elmer 141.

†Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre Varian MAT CH5 avec une énergie d'ionisation de 70 eV.

Tableau 3. Electrolyses d'iodures d'alkyle en solution dans des mélanges d'acétonitrile et de benzonitrile: pourcentages des différents produits formés

Exp.	R—I avec R =	Composition en moles du mélange de nitriles					
		83% 17%	CH ₃ CN C ₆ H ₅ CN	61% 39%	CH ₃ CN C ₆ H ₅ CN	35% 65%	CH ₃ CN C ₆ H ₅ CN
		%Ac-NHR	%C ₆ H ₅ -C(=O)-NHR	%Ac-NHR	%C ₆ H ₅ -C(=O)-NHR	%Ac-NHR	%C ₆ H ₅ -C(=O)-NHR
2	R=(CH ₃) ₃ C-	R=(CH ₃) ₃ C- 4 >95	R=(CH ₃) ₃ C- 5 5<	R=(CH ₃) ₃ C- 4 88	R=(CH ₃) ₃ C- 5 12	R=(CH ₃) ₃ C- 4 71	R=(CH ₃) ₃ C- 5 29
3	R = $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ -	R = $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ - 6 87	R = $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ - 7 13	R = $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ - 6 70	R = $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ - 7 30	R = $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ - 6 41	R = $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ - 7 59

action de PI_3 sur l'octanol-2 optiquement actif selon la méthode de Berlak et Gerrard.²⁰ Le dédoublement de l'octanol-2 a été obtenu par recristallisation des sels de brucine de l'ester phtalique acide comme l'avait proposé Kenyon.²¹ L'iodure obtenu et soumis à l'électrolyse présentait un $[\alpha]_D^{20} = -34.632$ (produit sans solvant, $l = 1$ dm, $d_4^{20} = 1.3219$,²² $\alpha_D^{20} = -45.780$) c'est à dire une pureté optique de 70%.¹⁹

Synthèse du N-(octyl-2)acétamide 1 optiquement actif. Nous avons réalisé la réaction de Schotten-Baumann sur un amino-2 octane dont la pureté optique était de 48%¹⁹ ($\alpha_D^{19} = -2.491$, produit sans solvant, $l = 1$ dm). Le dédoublement de l'amine a été effectué par l'acide tartrique selon la méthode de Mann et Porter.²³ L'acétamide obtenu présente donc une pureté optique de 48% ($[\alpha]_{365}^{27} = +23.40$ ($l = 1$ dm, alcool 100, $c = 0.722$, $\alpha_{365}^{27} = +0.169$). Par suite le N-(octyl-2) acétamide optiquement pur présente un $[\alpha]_{365}^{27} = +48.764$ ($l = 1$ dm, alcool 100, $c = 0.722$). Amine et amide de même configuration ont donc des signes de pouvoir rotatoire inverses; comme d'autre part iodure et amine de même configuration ont le même signe de pouvoir rotatoire,¹⁹ il en résulte que l'amide obtenu par électrolyse est de configuration inversée par rapport à l'iodure de départ.

Synthèse de l'iodure de n-propyle-1,1-d₂. L'iodure de n-propyle-1,1-d₂ a été préparé par échange bimoléculaire entre le tosylate et NaI selon la méthode générale de Finkelstein.²⁴ Toutefois, le solvant utilisé est de l'acétonitrile et les extractions sont effectuées au pentane. $E_{b,760} = 102^\circ\text{C}$ [RMN (produit pur): 1.00 (3H, tr., CH_3); 1.87 (2H, quartet, CH_2)].

Le tosylate a été préparé par action du chlorure de p-toluène sulfonyle sur l'alcool²⁵ celui-ci ayant été obtenu par réduction de l'acide propionique par LiAlD_4 .

REACTION DE RITTER SUR L'OCTANOL-2 OPTIQUEMENT ACTIF

L'octanol-2 utilisé pour cette expérience présente un $[\alpha]_D^{25} = -8.694$ (produit sans solvant, $l = 1$ dm, $d_4^{20} = 0.8201$,²⁶ $\alpha_D^{25} = -7.13$), c'est à dire une pureté optique de 82%.²⁶

Les conditions de la réaction de Ritter sont les suivantes: 5 g d'alcool, 6 cm³ d'acide sulfurique concentré, 1.58 g d'acétonitrile. Par distillation, on obtient environ 3 g d'un mélange des amides 1, 2 et 3. L'amide 1 est ensuite isolé par CPV préparative dans les conditions précisées à l'expérience 1. Le N-(octyl-2) acétamide obtenu dans ce cas présente un $[\alpha]_{365}^{27} = -4.105$ ($l = 1$ dm, alcool 100, $c = 0.682$, $\alpha_{365}^{27} = -0.028$), c'est à dire une pureté optique de 8.5%.*

Amine et alcool de même configuration ayant même signe de pouvoir rotatoire¹⁹ et comme nous avons vu que-amine et amide de même configuration ont des pouvoirs rotatoires de signes inverses, il en résulte que la réaction de Ritter se fait avec inversion de configuration.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}L. L. Miller et A. K. Hoffman, *J. Am. chem. Soc.* **89**, 593 (1967); ^bA. Laurent, E. Laurent et R. Tardivel, *Tetrahedron* **30**, 3429 (1974)
- ²J. T. Keating et P. S. Skell, *Carbonium ions*, ed. G. A. Olah et P. v R. Schleyer, Wiley, New York, vol. II, chap. 15 (1970)
- ³R. Annino, R. E. Erickson, J. Michalovic et M. McKay, *J. Am. chem. Soc.* **88**, 4424 (1966)
- ⁴A. Streitweiser Jr. et T. D. Walsh, *Tetrahedron Letters* **27** (1963)
- ⁵C. G. Swain, C. B. Scott et K. H. Lohmann, *J. Am. chem. Soc.* **75**, 136 (1953)
- ⁶R. A. Snee, J. V. Carter et P. S. Kay *J. Am. chem. Soc.*, **88**, 2594 (1966)
- ⁷R. A. Snee et J. W. Larsen *J. Am. chem. Soc.*, **88**, 2593 (1966); **91**, 362 (1969) et **91**, 6031 (1969)
- ⁸D. J. Raber, J. M. Harris, R. E. Hall et P. vR. Schleyer *J. Am. chem. Soc.*, **93**, 4821 (1971)
- ⁹C. D. Ritchie, *Accounts Chem. Res.* **5**, 348 (1972)
- ¹⁰L. Ebersson et B. Olofsson, *Acta. Chem. Scand* **23**, 2355 (1969)
- ¹¹K. Nyberg, *Chem. Comm.*, 774 (1969)
- ¹²E. A. Mayeda et L. L. Miller, *Tetrahedron* **28**, 3375 (1972)
- ¹³M. Liler et D. J. Kosanovic, *J. Chem. Soc.* 1084 (1958)
- ¹⁴J. L. Fry et G. J. Karabatsos, *Carbonium ions*, ed. G. A. Olah et P. v R. Schleyer, Wiley, New York, Vol. II, p. 527 et références citées (1970)
- ¹⁵F. R. Jensen et R. J. Ouelette, *J. Am. chem. Soc.*, **83**, 4477 et 4478 (1961)
- ¹⁶C. C. Lee et J. Law, *Canad. J. Chem.* **49**, 2746 (1971)
- ¹⁷C. C. Lee, S. Vassie et E. C. F. Ko *J. Am. chem. Soc.*, **94**, 8931 (1972)
- ¹⁸C. C. Lee, A. J. Cessna, E. C. F. Ko et S. Vassie *J. Am. chem. Soc.*, **95**, 5688 (1973)
- ¹⁹N. Kornblum, L. Fishbein et R. Smiley *J. Am. chem. Soc.* **77**, 6262 (1955)
- ²⁰M. C. Berlak et W. Gerrard, *J. Chem. Soc.* 2311 (1949)
- ²¹J. Kenyon, *Organic Syntheses*, 2ème éd., Wiley, London, Collective vol. I, p. 418 (1948)
- ²²H. Brauns *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **65**, 805 (1946)
- ²³F. G. Mann et J. W. G. Porter *J. Chem. Soc.* 456 (1944)
- ²⁴H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **43**, 1528 (1910)
- ²⁵L. F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, J. Wiley and Sons, New-York, 1967, p. 1180
- ²⁶N. Kornblum, H. N. Lichtin, J. T. Patton et D. C. Iffand, *J. Am. chem. Soc.* **69**, 309 (1947)

*Se reporter à la synthèse de l'amide 1 de référence optiquement actif.