

Substitution électrophile originale (en position benzylique), avec le benzyltriméthylsilane

Michel Bordeau, Patrice Villeneuve, Bernard Bennetau et Jacques Dunoguès

*Laboratoire de Chimie organique et organométallique, associé au CNRS (UA 35),
Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France)*

(Reçu le 3 février 1987)

Abstract

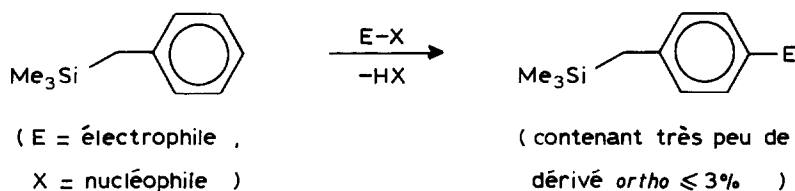
Benzyltriméthylsilane reacts with iodine monobromide, bromine in the presence of iodine as catalyst, or bromine under electrophilic substitution either on the aromatic ring or at the benzylic position. The for the first time observed direct benzylic substitution is univocal with iodine monobromide, in acetonitrile as solvent.

Résumé

Il est montré avec le bromure d'iode, le brome en présence d'iode ou le brome seul, que le benzyltriméthylsilane peut réagir, soit sur le noyau, soit avec substitution électrophile du silicium benzylique. L'attaque benzylique directe, jamais observée auparavant est univoque avec le bromure d'iode dans l'acétonitrile.

Dans le cadre de nos études sur l'utilisation des dérivés organosiliciés en synthèse organique [1–3], nous avons proposé le benzyltriméthylsilane comme agent de benzylation [4,5] et c'est ainsi que nous avons mis au point une synthèse nouvelle d'alcools β -phényléthyls, par addition du benzyltriméthylsilane aux aldéhydes et cétones. Comme on pouvait s'y attendre à l'examen de la littérature [6,7 *] et de résultats observés par d'autres auteurs [8,9], seule la catalyse nucléophile a permis d'obtenir ce résultat. En effet il est bien connu que les réactifs électrophiles conduisent habituellement à la substitution aromatique sans toucher au groupe silyle benzylique [7 *]:

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.



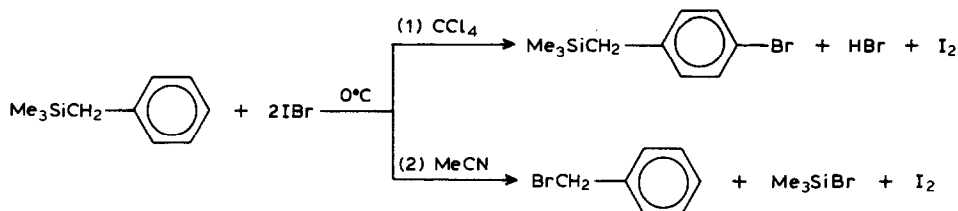
Rappelons que la bromation, réalisée avec le brome, en présence d'iode ou de fer, en solution dans le n-heptane [7 *], conduit presque exclusivement au *para*-bromobenzyltriméthylsilane (97%) accompagné d'une faible quantité d'isomère *ortho* (3%).

Dans ce contexte, nous avons tenté d'influencer la régiochimie de la réaction et peut-être d'aller jusqu'à la régiosélectivité de la substitution électrophile sur le benzyltriméthylsilane, en faveur de la position benzylique, par changement de la nature des réactifs ou du solvant. Nous avons, à cet effet, choisi IBr ou Br₂ comme électrophiles, CCl₄ et MeCN comme solvants de réaction.

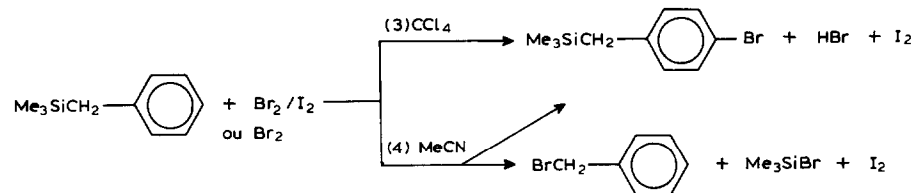
Résultats

Dans le tétrachlorure de carbone, solvant peu polaire ($\epsilon = 2.2$) comme le n-heptane ($\epsilon = 1.9$), le bromure d'iode réagit normalement avec le benzyltriméthylsilane, c'est-à-dire sur le cycle aromatique sans toucher au groupe triméthylsilyle (réaction 1). L'orientation *ortho/para* est fortement prédominante en *para* (97%, cf. Tableau 1, essais no. 1, 2).

Par contre, dans l'acétonitrile, solvant polaire ($\epsilon = 37.5$), la régiosélectivité est totalement inversée en faveur de la substitution benzylique (réaction 2, Tableau 1, essais no. 5-7).



Le brome en présence d'iode ou le brome seul, réagissent sélectivement sur le noyau aromatique dans le tétrachlorure de carbone, mais donnent lieu aux deux réactions dans l'acétonitrile:



L'ensemble des résultats est rapporté dans le Tableau 1.

Discussion

(1) Bromation aromatique du benzyltriméthylsilane dans le tétrachlorure de carbone

Avec IBr, on observe la bromation aromatique et non pas l'iodation que l'on pourrait attendre avec la polarisation $I^{\delta(+)}-Br^{\delta(-)}$. Cette réaction est donc la même que celle du brome seul ou du brome en présence d'iode (le rôle catalytique étant joué par IBr formé), tant sur $PhCH_2SiMe_3$ (réaction 3, Tableau 1, essais no. 3. 4 et ref. 7 *) que plus généralement en série aromatique [10,11]. La réactivité du bromure d'iode dans le tétrachlorure de carbone est donc différente de celle du chlorure d'iode qui est nettement plus polaire et se comporte, en général, comme un agent d'iodation [10-13].

Cette réactivité particulière du bromure d'iode peut s'expliquer de la façon suivante: le réactif serait plutôt Br_2/IBr résultant du déplacement de l'équilibre 5 vers la droite car, tout d'abord, en solution dans CCl_4 , le bromure d'iode est partiellement dissocié [10,14]:



De plus: (a) Br_2 est beaucoup plus soluble que IBr dans ce solvant (cf. Partie expérimentale).

(b) dans CCl_4 , Br_2 , en présence de IBr, est beaucoup plus réactif en substitution aromatique que IBr lui-même [11,15]; en effet, il est aujourd'hui admis que, sur le noyau aromatique, c'est d'abord Br_2 moléculaire qui agit pour former un complexe du type $ArHBr_2$, l'attaque à proprement parler électrophile par IBr, dont le rôle est d'assister la rupture de la liaison $Br-Br$ du complexe, intervenant ensuite. Ce rôle d'assistance par un électrophile peut également être joué, au départ, par des traces d'acides provenant d'une hydrolyse partielle du bromure d'iode [10] dont la sensibilité à l'humidité est grande (il fume à l'air), et ensuite par HBr formé au cours de la réaction qui s'autocatalyse.

(c) les iodures aromatiques ne subissant pas l'échange d'halogènes en présence de IBr ou de ICl [10,12,13], on ne peut pas envisager ici l'iodation aromatique par IBr suivie d'un échange d'halogènes.

Dans CCl_4 , on pourrait donc proposer le schéma réactionnel classique [10]:

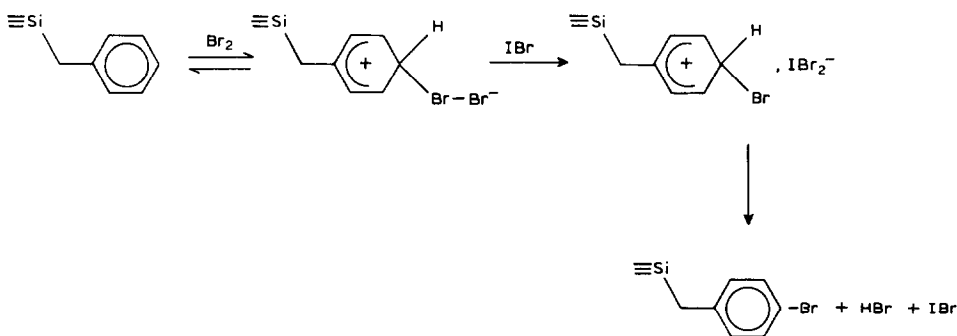


Tableau 1

Bromation du benzyltriméthylsilane ^a

Solvant	Reaction	No.	Rapport molaire PhCH ₂ SiMe ₃ /réactif	Catalyseur I ₂ (%) ^d	Taux de transformation de PhCH ₂ SiMe ₃ (%)	Pourcentages molaires des produits formés		
						PhCH ₂ Br ^h	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ SiMe ₃	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ SiMe ₃
CCl ₄ ^b	IBr	1	1/1	—	46	0	97	3
		2	1/2	—	95	0	97	3
	Br ₂	3	1/1	—	55	0	97	3
	Br ₂	4	1/1	8	98	0	97	3
CH ₃ CN ^c	IBr	5	1/1	—	33	~100	~0	~0
		6	1/2	—	50	~100	~0	~0
		7	1/3	—	95	~100	~0	~0
	Br ₂ ^g	8	1/1.05	—	100	40	60	~0
	Br ₂	9 ^e	1/1	5	76	60	40	—
		10 ^e	1/2	5	100	60	40	—
		11 ^e	1/1	20	80	75	25	—
		12 ^f	1/1.5	30	95	79	21	—

^a Température 0 °C, durée environ 30 min. ^b Dosage par CPV (le rapport massique des isomères *ortho* et *para* est égal, aux erreurs expérimentales près, au rapport des aires de leurs pics chromatographiques [7 *]). ^c Dosage par RMN. ^d Pourcentage molaire par rapport à PhCH₂SiMe₃ initial. ^e Br₂ (1.7 M) additionné à PhCH₂SiMe₃ (1.7 M), cat. I₂. ^f Milieu dilué de moitié environ: Br₂ (0.8 M) additionné à PhCH₂SiMe₃ (0.8 M), cat. I₂. ^g Réaction effectuée à 25 °C. ^h Les pourcentages donnés correspondent à la substitution benzylique totale (PhCH₂Br est presque toujours accompagné d'un peu de PhCH₂OH).

A une solution de 4.1 g (1/40 mole) de $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ dans 25 cm^3 de CCl_4 , refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon sec, on additionne 10.3 g (1/20 mol) de bromure d'iode solide (à cause de sa faible solubilité dans ce solvant) par petites portions. Au bout de 15–30 min d'agitation (magnétique), la réaction est terminée et le milieu brut est analysé par RMN (le signal SiMe_3 de $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$, identique à celui du TMS, est utilisé comme référence interne). Après élimination de l'iode par lavage avec une solution aqueuse à 20% de KI et de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et trois extractions

avec 15 cm³ de tétrachlorure de carbone, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium et analysée par CPV (Intersmat IGC 120 DFB, colonne SE 30 15%, 2 m). Après élimination du solvant et distillation, on obtient 4.9 g de *p*-BrC₆H₄CH₂SiMe₃ (Rdt. 80%, Eb 136 °C/30 mmHg, RMN: 0 ppm, s, 9H; 2.02 ppm, s, 2H; 6.83; 6.97; 7.33; 7.47, AA'BB', 4H).

Bromure d'iode dans l'acétonitrile

A une solution de 4.1 g de PhCH₂SiMe₃ dans 12 cm³ de MeCN, on ajoute 10.3 g de BrI dissous dans 12 cm³ de MeCN (bonne solubilité) à 0 °C sous argon sec. Au bout de 15–30 min la réaction est terminée et les produits sont caractérisés comme précédemment.

Brome en présence d'iode (solvant CCl₄ et MeCN)

A une solution de 4.1 g de PhCH₂SiMe₃ et de 0.3 g d'iode soit 5% mol du substrat dans 10 cm³ de solvant maintenue à 0 °C sous argon sec, on additionne 4 g de brome dissous dans 10 cm³ de solvant. Après 15 à 30 min, les produits sont caractérisés comme précédemment.

Bibliographie

- 1 R. Calas, J. Organomet. Chem., 200 (1981) 11 et réf. citées.
- 2 J. Dunoguès, Chemtech, (1982) 373 et réf. citées.
- 3 (a) J. Dunoguès, Ann. Chim., (1983) 135 et réf. citées; (b) J. Dunoguès, L'Actualité Chim., (mars 1986) 11.
- 4 B. Bennetau et J. Dunoguès, Tetrahedron Lett., 24 (1983) 4217.
- 5 B. Bennetau, M. Bordeau et J. Dunoguès, Bull. Soc. Chim. France, (1985) 90.
- 6 Voir par exemple: (a) T.H. Chan et I. Fleming, Synthesis, (1979) 761; (b) E.W. Colvin, Silicon in Organic Synthesis, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1983; (c) A.W.P. Jarvie, Organometal. Chem. Rev., A, 6 (1970) 153 et réf. citées dans ces mises au point.
- 7 J. Včelak et V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Com., 37 (1972) 3623. Il a déjà été obtenu un peu de toluène à partir de benzyltriméthylsilane et d'acide trifluoracétique (K.A. Andrianov, S.A. Igmina, V.I. Sidorow, C. Eaborn et P.M. Colin, J. Organomet. Chem., 110 (1976) 39, mais l'attaque électrophile directe de la liaison Si-C_{benzylique} n'est pas ici démontrée, puisque la protonation initiale pourrait avoir lieu sur le site aromatique.
- 8 A. Ricci, A. Degl'innocenti, M. Fiorenza, M. Taddei, M.A. Spartera et D.R.M. Walton, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 577.
- 9 A. Ricci, M. Fiorenza, M.A. Grifagni, G. Bartolini et G. Seconi, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 5079.
- 10 R.O.C. Norman et R. Taylor, Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds, Elsevier, Publishing Company, Amsterdam, London, New-York, 1965, p. 130.
- 11 J. March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, 2nd edit., International Student Edition, McGraw-Hill International Book Company, 1983, p. 482.
- 12 M. Bordeau, B. Bennetau et J. Dunoguès, publication en cours.
- 13 voir par ex.: G. Félix, M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, J. Chem. Res. (S), (1980) 236.
- 14 A.I. Popov, K.C. Brinker, L. Campanaro et R.W. Rinehart, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 514.
- 15 J.H. Blake et R.M. Keefer, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 3707.
- 16 M. Bordeau, S.M. Djamei, R. Calas et J. Dunoguès, Bull. Soc. Chim. France, (1982) 159.
- 17 C.J. Moore, M.L. Bullpitt et W. Kitching, J. Organomet. Chem., 64 (1974) 95.