

SUR LA REACTIVITE DE gem-BROMONITROALCANES  
 EN PRESENCE DE THIOLATES.<sup>1</sup>

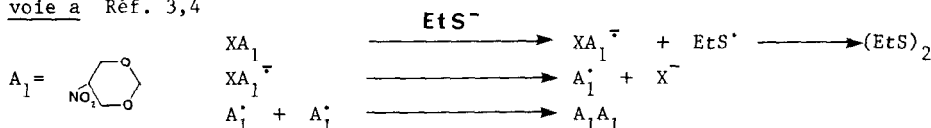
Ali AMROLLAH-MADJDABADI, René BEUGELMANS et André LECHEVALIER\*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.,  
 91190 Gif-sur-Yvette, France.

Summary. Reactions between various gem-bromonitro alkanes  $\text{BrA}_{1-4}$  in the presence of  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{S}^-$  are shown to proceed at low temperature via either both radical coupling and  $\text{S}_{\text{RN}}1$  or radical coupling only and to lead efficiently to  $(\text{A}_{1-4})_2$ .

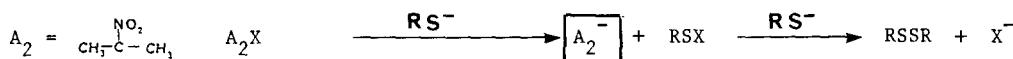
Au cours de nos travaux récents sur la réactivité des thiolates vis-à-vis de divers gem-halonitroalcanes,<sup>2</sup> nous avons relevé dans la littérature une divergence concernant le mécanisme mis en jeu dans la formation du produit final. Alors que Z.V.Todres et coll.<sup>3,4</sup> attribuent la formation de  $\text{A}_1\text{A}_1$  au couplage radicalaire de  $\text{A}_1^\cdot$  engendré à partir de  $\text{BrA}_1$  en présence de  $\text{EtS}^-$  (voie a), W.R. Bowman et coll.<sup>5a</sup> proposent pour la formation de  $\text{A}_2\text{A}_2$  à partir de  $\text{XA}_2$  mis en présence de thiolate un autre processus impliquant d'abord la formation de  $\text{A}_2^-$  suivie d'une réaction  $\text{S}_{\text{RN}}1$  entre ce dernier et  $\text{XA}_2$  (voie b, 1, 2).

voie a Réf. 3,4

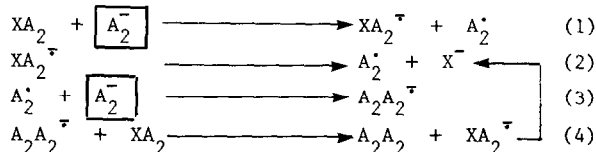


voie b Réf. 5a

1) Réaction "halogénophile"<sup>6</sup>

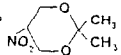
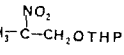


2) Réaction  $\text{S}_{\text{RN}}1$



Comme les substrats étudiés par chacun des groupes étaient différents, de même que leurs objectifs, nous avons entrepris l'étude comparative, dans des conditions identiques, d'une série de gem-bromonitroalcanes  $\text{BrA}_{1'-4}$  (Tableau 1).

Tableau. Réactions de  $\text{BrA}_{1'-4}$  en présence de  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}^-$  dans le DMF (Ref.7)

| Exp. | $\text{BrA}_{1'-4}$                                                                                          | Température (°C) |     | Produits          |                  |                               |   |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----|-------------------|------------------|-------------------------------|---|
|      |                                                                                                              |                  |     | $\text{BrA}_{1'}$ | $\text{HA}_{1'}$ | $\text{A}_{1'}\text{-A}_{1'}$ |   |
| 1    | <u>1</u> $\text{A}_{1'}$ =  | 25               | a   | 0                 | 0                | <u>2</u> 86                   | b |
| 2    |                                                                                                              | 25               | c   | 0                 | <u>3</u> 10      | 75                            | b |
| 3    |                                                                                                              | -45              | a   | <u>1</u> 35       | 30               | 5                             | b |
| 4    |                                                                                                              | -45 → 25         | a,d | <5                | 5                | 55                            | b |
|      |                                                                                                              |                  |     | $\text{BrA}_2$    | $\text{HA}_2$    | $\text{A}_2\text{-A}_2$       |   |
| 5    | <u>4</u> $\text{A}_2$ =     | 25               | a   |                   |                  | <u>5</u> 90                   | b |
| 6    |                                                                                                              | -45              | a   | <u>4</u> 100      | <u>6</u> 0       | 0                             | h |
| 7    |                                                                                                              | -45 → 25         | a,d |                   |                  | 90                            | b |
|      |                                                                                                              |                  |     | $\text{BrA}_3$    | $\text{HA}_3$    | $\text{A}_3\text{-A}_3$       |   |
| 8    | <u>7</u> $\text{A}_3$ =   | 25               | a   | 0                 | 0                | <u>8</u> 75                   | b |
| 9    |                                                                                                              | 25               | c   | 0                 | <u>9</u> <5 e    | 70                            | b |
| 10   |                                                                                                              | -45              | a   | <u>7</u> 65 b     | <5 e             | <5                            | e |
| 11   |                                                                                                              | -45 → 25         | a,d | 0                 | 0                | 75                            | b |
| 12   |                                                                                                              | -45 → 25         | a,f | 50                |                  | 50                            | g |
|      |                                                                                                              |                  |     | $\text{BrA}_4$    | $\text{HA}_4$    | $\text{A}_4\text{-A}_4$       |   |
| 13   | <u>10</u> $\text{A}_4$ =  | 25               | a   |                   |                  | <u>11</u> 85                  | b |
| 14   |                                                                                                              | -45              | a   | <u>10</u> 70      | <u>12</u> 25     | 5                             | g |
| 15   |                                                                                                              | -45 → 25         | a,d |                   |                  | 70                            | b |

a) éclaircissement lampes néon (2 x 25 W); b) rendement calculé par pesée du produit isolé pur; c) obscurité; d) retour à la  $t^\circ$  ambiante en 30 min; e) décelé par CPG; f) addition de p-D.N.B. (1 mmole) après 15 min à  $-45^\circ\text{C}$ , puis réchauffement vers la température ambiante en 30 min; g) dosage CPG; h) analyse HPLC.

Les expériences (n° 1, 5, 8, 13) pratiquées sur 1, 4, 7, 10 livrent les produits ( $A_{1-4}$ )<sub>2</sub> 2, 5, 8, 11 avec de bons rendements. La lumière exerce sur l'initiation de la réaction menant à 2, un effet catalytique réel, quoique faible, puisqu'à l'obscurité (exp. n° 2)  $HA_1$ , 3 (10%) est obtenu, indiquant que 2 est formé avec intervention de  $A_1^-$ , donc selon la voie b pour 10% au moins. Ce test est habituellement complété en vue de confirmer le mécanisme  $S_{RN}1$ , par le piégeage des radicaux anions intermédiaires  $AX^\cdot$ ,  $AA^\cdot$ . Or, l'oxydation de ceux-ci par le p-D.N.B n'est pas en l'occurrence un test totalement probant selon nous, car le thiolate peut agir comme nucléophile vis-à-vis du p-D.N.B<sup>8</sup> ou être lui-même oxydé. Des études du mécanisme  $S_{RN}1$  par RPE ayant montré que la vitesse de réduction de XA par  $A^-$  pour donner  $AX^\cdot$  [voie b, eq (1)] était considérablement réduite à basse température,<sup>9a,b</sup> nous avons abaissé à -45°C la température des expériences n° 1, 5, 8 et 13 en vue de perturber et donc de mettre en évidence le mécanisme  $S_{RN}1$  autrement que par le piégeage oxydatif des intermédiaires  $AX^\cdot$  ou  $AA^\cdot$ .

A -45°C (exp. n° 3, 6, 10, 14), nous avons constaté que:

- le thiolate est très rapidement et quasi quantitativement oxydé en  $(t-C_4H_9S)_2$ , comme nous l'avions observé à température ambiante, confirmant (exp. n° 1, 5) et généralisant (exp. n° 8, 13) des résultats antérieurs<sup>3,5a,b</sup>,

- la réactivité des substrats se répartit en deux groupes: a (1, 10), et b (4, 7).

a) Le substrat 1 (exp. n° 3) fournit  $HA_1$ , 3 en quantité accrue et  $BrA_1$ , 1 au détriment de  $A_1A_1$ , 2; un comportement analogue est observé pour 10 qui donne  $HA_3$ , 12 (exp. n° 14) non obtenu à température ambiante (exp. n° 13), montrant que l'abaissement de température inhibe la formation des produits  $A_1A_1$ , 2 et  $A_4A_4$ , 11 mais permet la réaction "halogéophile" sur 1 et 10. Au cours du réchauffement (exp. n° 4 et 15),  $BrA_1$ , 1 et  $BrA_4$ , 10 réagissent respectivement avec  $A_1^-$  et  $A_4^-$  formés in situ, pour donner  $A_1A_1$ , 2 et  $A_4A_4$ , 11 selon la voie b, suggérant qu'à température ambiante (exp. n° 1 et 13) ces produits sont partiellement formés par cette voie (10 à 50% pour  $A_1A_1$ , 2, 25% pour  $A_4A_4$ , 11).

b) Les substrats 4 et 7 traités à -45°C (exp. n° 6 et 10) ne livrent ni produits de couplage  $A_2A_2$ , 5 ou  $A_3A_3$ , 8 ni (ou très peu de) produits de réduction  $HA_2$ , 6 ou  $HA_3$ , 9, et présentent donc une réactivité différente de celle de 1 et de 10. Au cours du réchauffement (exp. n° 7 et 11), de même qu'à température ambiante (exp. n° 5 et 8), les produits  $A_2A_2$ , 5 et  $A_3A_3$ , 8 sont donc formés selon la voie a. L'addition de p-D.N.B avant le début du réchauffement (exp. n° 12) provoque une diminution significative de la formation de  $A_3A_3$ , et indique de manière non ambiguë<sup>8</sup> l'existence à -45° de  $BrA_3^\cdot$  (réduction de  $BrA_3$  et oxydation concomitante de  $EtS^-$  en  $EtS^\cdot$  qui se dimérise) dont la fragmentation au cours du réchauffement livre  $Br^-$  et  $A_3^\cdot$  et finalement  $A_3A_3$ , 8.

Ces expériences révèlent un fait à notre connaissance non encore rapporté: l'assistance à la réaction "halogéophile"<sup>6</sup> observée à -45°C pour les gem-bromonitroalcanes 1 et 10 porteurs d'atome(s) d'oxygène en 8 du site réactionnel. Les produits de réduction 3 et 12 ainsi formés expliquent que  $A_1A_1$ , 2 et  $A_4A_4$ , 11 soient obtenus selon la voie b, se superposant à la voie a qui est, par ailleurs, la seule à mener à  $A_2A_2$ , 5 et

$A_3A_3$  8. En plus d'observation sur la réactivité de  $BrA_{1-4}$  en présence de  $t-C_4H_9S^-$ , cette réaction offre pour accéder à 2, <sup>10,11</sup> 5, 8 et 11<sup>12</sup> une voie plus directe et parfois plus efficace que la réaction  $S_{RN}1$  qui exige classiquement de faire réagir  $XA_{1-4}$  avec les anions dérivés de  $HA_{1-4}$  (voie b, 2).

## Références et Notes

1. Reaction  $S_{RN}1$  n° 20 Précédent mémoire: R. BEUGELMANS, M. BOIS-CHOUSSY et QIAN TANG, J.Org.Chem., sous presse.
2. A. AMROLLAH-MADJDABADI, R. BEUGELMANS et A. LECHEVALIER, Synthesis, 1986, 826.
3. V.V. ZORIN, D.M. KUKOVITSKI, Z.V. TODRES et D.L. RAKHMANKULOV, Zh.Obsheche.Kh., 1983, 53, 906.
4. Z.V. TODRES, Tetrahedron Report n° 187, Tetrahedron, 1985, 41, 2771.
5. a) W. R. BOWMAN et G.D. RICHARDSON, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 1551.  
b) G.A. RUSSELL, M. JAWDOSIUK et M. MAKOSZA, J.Am.Chem.Soc., 1979, 101, 2355.
6. N.S. ZEFIROV et D.I. MAKHON'KOV, Chem.Rev., 1982, 82, 615.
7. Mode expérimental général:  
A une solution de  $t-C_4H_9SNa$  (1 mmol.) dans le D.M.F (8 ml), à 25°C ou maintenue à -45°C est ajouté  $XA$  (1 mmol.) dissous dans le D.M.F. (2 ml) sous atmosphère d'argon. Après 15 min, la réaction est stoppée par introduction d'une solution aqueuse de HCl (5%) ou d'une solution refroidie de HCl aqueux 5% et de D.M.F. (1 ml) pour les réactions effectuées à -45°C, toujours sous argon. L'extraction est réalisée par l'éther (3 x 20 ml): l'extrait lavé, séché et concentré sous vide (sauf dans l'exp. n° 6), donne un produit brut qui est chromatographié sur colonne ou analysé par CPG ou HPLC.
8. Le p-D.N.B réagit en quelques minutes dans le D.M.F à -45°C avec  $t-C_4H_9S^-$  pour donner  $t-C_4H_9S-C_6H_4-NO_2(p)$ , et le ralentissement de la réaction menant à  $A_1A_1$  ou  $A_2A_2$  5 n'est pas une preuve convaincante de l'intervention de  $BrA_1^\cdot$  ou  $BrA_2^\cdot$ . Par contre, en l'absence de thiolate (exp. n° 12), le ralentissement de la réaction menant à  $A_3A_3$  8 est bien dû à l'oxydation de  $BrA_3^\cdot$  qui donne  $BrA_3$  7 et  $NO_2-C_6H_4-NO_2^\cdot$ .
9. a) R.C. KERBER, G.W. URRY et N. KORNBLUM, J.Am.Chem.Soc., 1965, 87, 4520;  
b) G.A. RUSSEL, R.K. NORRIS et E.J. PANEK, J.Am.Chem.Soc., 1971, 93, 5839.
10. V.V. ZORIN, D.M. KUKOVITSKY, L.F. LAPUKA, S.S. SLOTSKI, Z.V. TODRES ET D.L. RAKHMANKULOV, Zh.Organicheskoi.Kh., 1983, 19, 1753.
11. M.P. CROZET, G. ARCHAIMBAULT, P. VANELLE et R. NOUGUIER, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 5133.
12. R. BEUGELMANS, A. LECHEVALIER et H. ROUSSEAU, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 1787.  
obtiennent 11 (55%) par une réaction  $S_{RN}1$  effectuée entre  $CH_3CCl(NO_2)CH_2OTHP$  et  $CH_3CH(NO_2)CH_2OTHP$ .

(Received in France 3 April 1987)