

UTILISATION DU RADICAL CH₃ ISSU DE L'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DE CH₃ HCOO⁻ DANS UNE RÉACTION DE DÉSHYDRODIMÉRISATION DE L'ISOBUTYRONITRILE

M. BEN ABDERRAHMAN*, E. LAURENT

Laboratoire de chimie organique III, Université Claude-Bernard, Lyon-I,
43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France).

* Lycée Oum El Araïs, 2120 Oum El Araïs, (Tunisie).

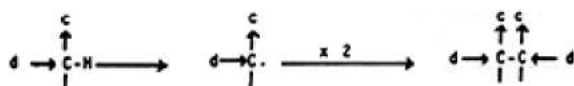
RÉSUMÉ : Les radicaux méthyles issus de l'oxydation électrochimique des ions acétates dans l'isobutyronitrile permettent bien des réactions d'arrachement d'hydrogène à ce dernier. Les rendements en produits condensés obtenus restent cependant faibles à cause de l'évolution préférentielle du radical méthyle par la dimérisation classique de Kolbe.

La réaction de déshydrodimérisation des molécules dites proradicalaires a été réalisée avec succès par Viehe & coll. [1]. Ces molécules semblent activées vis-à-vis de la réaction d'homolyse de la liaison C-H, les radicaux obtenus donnent de façon spécifique des dimères (schéma 1).

L'initiateur radicalaire utilisé par Viehe est le radical CH₃ obtenu selon la manière décrite dans le schéma 2.

Le but de notre travail a été de faire la déshydrodimérisation d'une molécule proradicalaire : l'isobutyronitrile en utilisant comme initiateur le radical CH₃ issu de l'oxydation électrochimique des ions acétates.

En effet, l'oxydation électrochimique des acides carboxyliques permet d'obtenir des radicaux avec de très bons rendements. Ces radicaux ont été utilisés dans diverses réactions de synthèse [2], mais aucun travail n'a été entrepris sur la possibilité d'utiliser ces radicaux dans les réactions d'arrachement d'hydrogène (schéma 3).



c = substituant capteur d'électrons
d = substituant donneur d'électrons

Schéma 1.

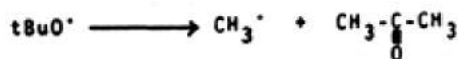
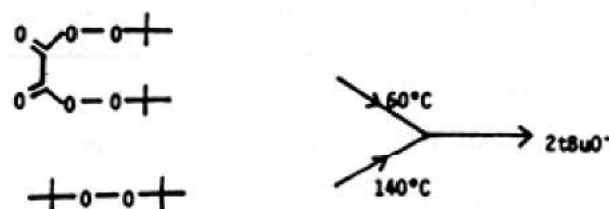


Schéma 2.

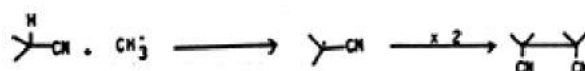
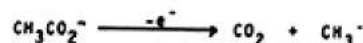


Schéma 3.

Nous avons donc réalisé l'électrolyse de l'acide acétique partiellement neutralisé par de la soude dans un mélange (96 %-4 %) isobutyronitrile-eau. L'utilisation de l'eau permet de diminuer le taux de goudrons formés au cours de l'électrolyse [3].

Nous avons travaillé avec une anode de platine à grande surface pour diminuer la densité de courant et défavoriser la dimérisation des radicaux méthyles [2a]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Ces résultats amènent deux remarques :

1. Présence simultanée de deux types de produit correspondant au couplage C-C : produit 1 et au couplage C-N : produit 2. Ceci semble étonnant au regard des résultats de Viehe qui n'obtient que le produit de couplage C-C.

Nous proposons pour cette réaction le mécanisme décrit dans le schéma 4.

La présence de deux groupes donneurs sur la double liaison de l'intermédiaire 3 rend celle-ci facilement oxydable.

Il est à remarquer que la littérature signale bien la présence des deux types de couplage dans des proportions voisines à partir du radical $\text{>C}^{\ominus}\text{-CN}$ obtenu par décomposition thermique du diazoisobutyronitrile [4].

Produits formés	Rdt (%)	Rdt relatif (%)
1 CN CN	2,86	74
O		
2 C-NH-C	1	26
OCOCH ₃ CN		

TABLEAU I. Produits de l'électrolyse de l'acide acétique neutralisé à 10% par de la soude dans l'isobutyronitrile à température ambiante, 0,8 F/mole, acide électrolysé 45%.

Exp.	F/mole	I _p (A)	T(°C)	% d'acide neutralisé	% d'acide électrolysé	O			couplage C-C/ couplage C-N	*
						C-NH-C CN	NH-C-CH ₃ CN	OCOCH ₃ CN		
						1	2	4		
1	0,8	0,5	20	10	45	2,86	1	0	74/26	8,72
2	0,8	1,3	85	10	45	4	0,45	0,63	78/22	11,24
3	1,3	1	85	10	69	4,3	1	0,67	72/28	13,6
4	0,67	0,5	85	50	60	1	0	0		2

* % d'acide acétique ayant réagi avec l'isobutyronitrile. Ce pourcentage est calculé en tenant compte que 2 moles de CH₃COOH donnent naissance à une mole de 1 et 3 moles de CH₃COOH donnent une mole de 2 ou de 4.

TABLEAU II. Électrolyse de l'acide acétique partiellement neutralisé par la soude dans un mélange 96 %-4 % isobutyronitrile-eau dans diverses conditions expérimentales.

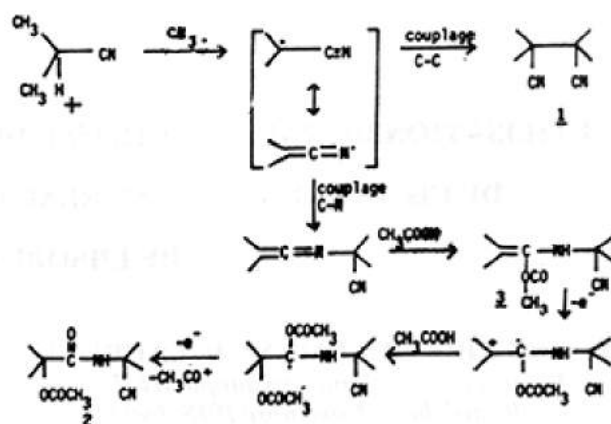


Schéma 4.

Pour écarter une influence éventuelle de la température sur les proportions en produits de couplage C-C et C-N, les électrolyses suivantes ont été réalisées à 85°C.

2. Le faible pourcentage de l'acide électrolysé donnant la réaction recherchée (8,72 %) nous a amené à faire varier nos conditions d'électrolyse : quantité de courant passé, densité de courant, pourcentage d'acide neutralisé. Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau II.

On remarque que l'augmentation de la température n'influe pas sur les proportions des produits de couplage C-C et C-N mais augmente par contre la proportion de l'acide acétique ayant réagi avec l'isobutyronitrile. Elle a pour conséquence la formation du produit 4 issu de l'acétylolyse du produit 2. L'influence de la variation de la densité de courant est mineure.

La neutralisation de l'acide à 50 % entraîne une diminution dans le rendement en dimère. Comme on a travaillé avec plus d'eau que dans les expériences précédentes pour solubiliser les ions acétates, le milieu devient rapidement hétérogène en cours d'électrolyse.

Cet ensemble de résultats montre que la réaction d'arrachement d'hydrogène par le radical $\text{CH}_3\cdot$ réagissent de façon importante par une autre voie que par la voie est la seule qui se produise au niveau de l'isobutyronitrile, mais les rendements en produits condensés restent faibles (13,6 %), donc les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ réagissent de façon importante par une autre voie que par la voie désirée. Deux possibilités sont à envisager :

1. Possibilité de couplage (schéma 5). Mais nous n'avons pas détecté la présence du pivalonitrile dans le solvant par chromatographie en phase gazeuse, ni de quantité identifiable de

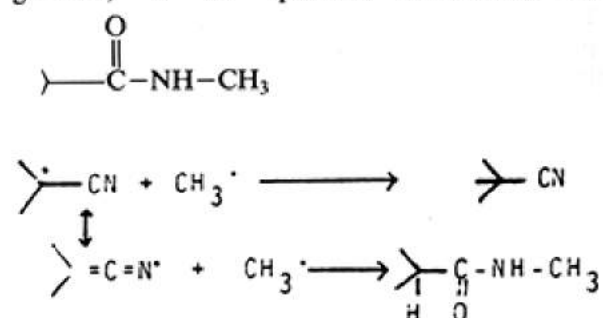


Schéma 5.

2. Dimérisation des radicaux méthyles, vu que ces derniers sont engendrés à l'état adsorbé sur l'anode. Pour permettre une meilleure diffusion de ces radicaux et favoriser la réaction d'arrachement d'hydrogène au solvant, nous avons agi sur l'agitation par l'utilisation d'un agitateur puissant muni d'un disperseur.

Les résultats du tableau II montrent une diminution du rendement en courant et en dimère, ce

Exp.	Rdt en courant	CN	CN	$\frac{1}{2}$
5	41,2	0,2		
1	56,8	2,86		

TABLEAU III. Influence de l'agitation sur l'électrolyse des ions acétates en solution dans l'isobutyronitrile à 20°C, % d'acide neutralisé : 10 %.

qui amène à penser qu'il y a également influence de l'adsorption sur le radical correspondant.

En conclusion, le radical méthyle, engendré par oxydation anodique des ions acétates, permet bien des réactions d'arrachement d'hydrogène ; cependant, l'évolution du radical méthyle par la voie Kolbe demeure prépondérante et, ceci, à cause de la nature hétérogène de la réaction électrochimique qui favorise les dimérisations radicalaires entre espèces adsorbées et défavorise les réactions bimoléculaires avec le solvant. Il est à remarquer que les réactions d'additions des radicaux méthyles sur les oléfines activées, citées dans la littérature, s'effectuent difficilement avec les rendements voisins aux nôtres [2b, 2c].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

- Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer dans le chlorure de méthylène.
- Les spectres de RNN^1H ont été déterminés sur un appareil Varian EM 360. La référence interne est toujours le tétraméthyl silane (TMS), le solvant est toujours le deutérochloroforme.
- Les spectres de masse sont enregistrés sur un spectromètre Varian Mat CH5 avec une énergie d'ionisation de 70 eV.
- Les points de fusion ont été pris en tube capillaire sur un appareil Buchi.
- Les réactifs utilisés sont d'origine commerciale ; ils sont utilisés sans autre purification.
- Les électrolyses sont effectuées dans une cellule thermostatée munie d'un dispositif d'agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote.
- Les électrodes sont en platine du type Hollard.
- Les électrolyses sont menées à potentiel constant. La quantité d'électricité consommée dans la cellule est mesurée par un intégrateur (Tacussel IG5).
- Le CO_2 formé est absorbé par une solution saturée de baryte.
- Les électrolyses sont arrêtées lorsque l'intensité du courant devient inférieure au tiers de l'intensité en début de l'électrolyse.

Pour la première expérience, le mélange réactionnel est lavé à l'éther. Les éthers sont lavés plusieurs fois à l'eau, la phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium, puis distillée sous pression atmosphérique pour chasser l'éther et l'excès d'isobutyronitrile. Le brut obtenu est ensuite chromatographié sur colonne de silice. La

masse de BaCO₃ récupérée après filtration et séchage permet de calculer le nombre de moles d'acide électrolysé.

Pour les expériences 2 et 5, la solution d'électrolyse est additionnée d'eau puis dosée par acidimétrie avec une solution titrée de soude pour déterminer la quantité d'acide non électrolysé; le rendement en acide électrolysé est calculé à partir du volume de solution de soude correspondant au point d'équivalence de la courbe pH=f(V NaOH) et en tenant compte de la quantité d'acide neutralisée en début d'électrolyse.

Le mélange est ensuite extrait à l'éther; la phase organique séchée sur le sulfate de magnésium est distillée sous pression atmosphérique. Le brut est chromatographié.

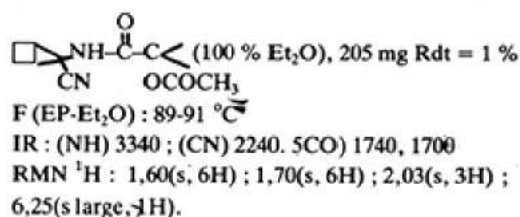
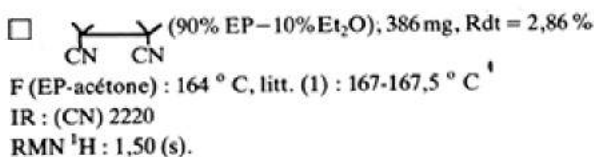
Pour les expériences 3 et 4, le mélange réactionnel est lavé à l'éther puis extrait, plusieurs fois avec une solution de Na₂CO₃ à 5M%. La phase étherée est séchée sur MgSO₄, distillé, sous pression atmosphérique puis chromatographiée sur colonne de silice.

La solution aqueuse est acidifiée par de l'acide chlorhydrique concentré, puis extraite en continu à l'éther pour déterminer la quantité d'acide n'ayant pas réagi. Après séchage et distillation de la solution étherée obtenue, on prend un spectre de RMN du mélange obtenu (AcOH, Et₂O, IBN). La quantité d'acide n'ayant pas réagi est calculée par dosage RMN des pics correspondant au CH₃ de l'acide, au CH₂ de l'éther et à l'H de l'isobutyronitrile. La précision de la méthode a été plusieurs fois vérifiée par dosage en retour de l'acide dans le mélange éther-isobutyronitrile auquel on a ajouté de l'eau et, ceci, avec une solution titrée de soude.

Le rendement en produit est exprimé par rapport au nombre de moles d'acide consommé :

$$\text{Rdt} = \frac{\text{nombre de moles de produit}}{\text{nombre de moles d'acide consommé}} \times 100$$

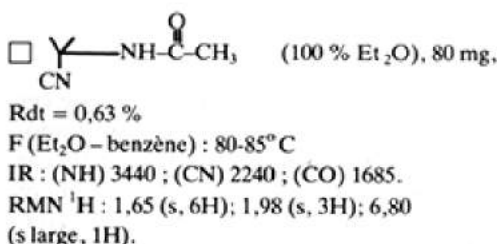
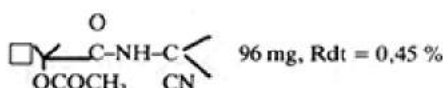
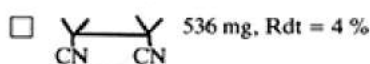
Expérience 1 : l'électrolyse de 0,22 mole d'acide acétique (12,6 ml) neutralisé à 10 % par 880 mg de soude dans 96 ml d'isobutyronitrile et 4 ml d'eau (T = 20° C, I₀ = 500 mA, Q = 0,8 F/mole) donne, après traitement, 1,2 g de brut qu'on chromatographie sur 90 g de silice; on isole ainsi :



Masse m/z (%) : 212 (M⁺, 6), 169 (8), 154 (8), 125 (4), 111 (10), 101 (16), 69 (16), 59 (36), 43 (100).
Analyse C₁₀H₁₆N₂O₃.
Calc. % : C 56,59 H 7,60 N 13,20 O 22,62
Tr. : 56,64 7,70 13,0 22,56

Masse totale de produit sorti de la colonne : 1,02 g.

Expérience 2 : l'électrolyse de 0,22 mole (12,6 ml) d'acide acétique neutralisé à 10 % par 880 mg de soude dans 96 ml d'isobutyronitrile et 4 ml d'eau (T = 85 ° C, I₀ = 1,3A, Q = 0,8 F/mole) donne, après traitement, 1,6 g de brut qu'on chromatographie sur 90 g de silice; on isole ainsi :

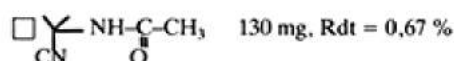
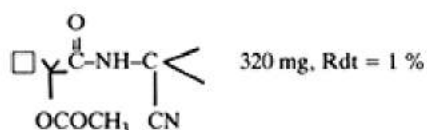
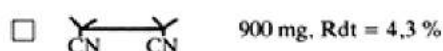


Masse m/z (%) : 126 (M⁺, 13), 69 (60), 43 (100).

Analyse C₆H₁₀N₂O,
Calc. % : C 57,80 H 8,05 N 21,95
Tr. : 58,04 8,14 21,57

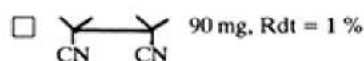
Masse totale de produit sorti de la colonne : 1,08 g.

Expérience 3 : l'électrolyse de 0,22 mole (12,6 ml) d'acide acétique neutralisé à 10 % par 880 mg de soude dans 96 ml d'isobutyronitrile et 4 ml d'eau (T = 85 ° C, I₀ = 1A, Q = 1,3 F/mole) donne, après traitement, 1,9 g de brut qu'on chromatographie sur 90 g de silice; on isole ainsi :



Masse totale de produit sorti de la colonne : 1,7 g

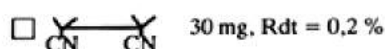
Expérience 4 : l'électrolyse de 0,113 mole d'acide acétique (6,47 ml) neutralisé à 50 % par 2,26 g de soude dans 60 ml d'isobutyronitrile et 4 ml d'eau ($T = 85^{\circ}\text{C}$, $I_0 = 500\text{ mA}$, $Q = 0,67\text{ F/mole}$) donne, après traitement, 200 mg de brut qu'on chromatographie sur 50 g de silice.



Masse de produit sorti de la colonne : 156 mg.

Expérience 5 : 0,44 mole d'acide acétique (25,2 ml) neutralisé à 10 %) par 1,76 g de soude dans 192 ml d'isobutyronitrile et 8 ml d'eau sont électrolysés ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $I_0 = 700\text{ mA}$, $Q = 0,65\text{ F/mole}$) sous agitation à l'Ultra-Turraux (agitateur-disperseur). Le mélange réactionnel est titré par acidimétrie avec une solution de soude (2N). 0,320

mole d'acide n'a pas été électrolysé. Rendement en acide électrolysé : 27,3 %. Après traitement identique aux précédents, on obtient 1,12 g de brut qu'on chromatographie sur 90 g de silice.



Masse totale de produit sorti de la colonne : 808 mg.

Soumis en mai 1989 - Accepté en juillet 1989

RÉFÉRENCES

- (a) Viehe H.G., Merenyl R., Stella L., L., Janousek Z. - *Angew. Chem.*, 1979, **18**, 917.
(b) Narman H., Beaujean M., Merenyl R., Viehe H.G. - *Polymer Bulletin*, 1980, **2**, 363 et 417.
- (a) *Technique of electroorganic synthesis*. Ed. N.L. Weinberg. Wiley Interscience, New York (USA), 1979, **1**, 802.
(b) Mirkind L.A. - *Russian Chemical Reviews*, 1975, **44**, 11:999.
(c) Renaud R.N., Champagne P.J. - *Canad. J. Chem.*, 1979, **57**, 990 et 1101.
- Kornprobst J.M., Laurent A., Dieuzeide E.L. - *Bull. Soc. Chim. France*, 1968, 9:3657.
- Talat-Erben M., Isfendinyaroglu A.N. - *Canad. J. Chem.*, 1958, **36**, 1156.