

Un calcul effectué par la même méthode⁵⁾ montre que l'augmentation de l'angle H(aldéhyde)–C=O provoque une variation d'environ $\Delta\sigma = -0,05$ ppm/degé autour de 120° et que l'allongement des liaisons C–H(ald) et C=O diminue également $\Delta\sigma$. Il faudrait encore tenir compte d'une éventuelle polarisation du dissolvant par le moment de dipôle très élevé de tels composés d'addition.

Il semble difficile d'en dire davantage, trop d'effets différents pouvant entrer en jeu. Cependant, puisque l'on constate que pour nos dérivés aromatiques $\Delta\tau$ demeure presque nul, tout se passe comme si pour eux – et spécialement en présence de substituants en position *para* d'effet +M – le noyau aromatique restituait au proton aldéhydique une certaine densité électronique lors de la formation de la liaison dative oxygène-accepteur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]XXX: R. Weber & B.-P. Susz, *Helv.* 50, 2226 (1967).
 [2] A. Greenvald & M. Rabinovitz, *Chem. Commun.* 1969, 642.
 [3] D. Schwartz & P. Bernd, *J. less-common Metals* 7, 108 (1964).
 [4] S. E. Rasmussen & N. C. Broch, *Chem. Commun.* 1965, 279.
 [5] a) I. Cook, B. P. Susz & Ch. Herschmann, *Helv.* 37, 1280 (1954).
 b) D. Cassimatis & B. P. Susz, *Helv.* 43, 852 (1960).
 [6] G. P. Rossetti & B. P. Susz, *Helv.* 47, 289, 299, 2053 (1964).
 [7] J. Cl. Jaccard & B. P. Susz, *Helv.* 50, 97 (1967).
 [8] B. P. Susz & P. Chalandon, *Helv.* 41, 697, 1332 (1958).
 [9] B. Mori, J. Göring, D. Cassimatis & B. P. Susz, *Helv.* 45, 17 (1962).
 [10] B. Petitpierre & B. P. Susz, *Helv.* 50, 392 (1967).
 [11] C. Laurence & B. Wojtkowiak, *Annales Chim.* 5 (1970), à paraître; C. Laurence, Thèse N° AO 4352, Nantes, 1970.
 [12] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius & P. C. Cross, «Molecular Vibrations – The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra», McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1955.
 [13] P. Cossee & J. H. Schachtschneider, *J. chem. Physics* 44, 97 (1966).
 [14] R. Weber, Thèse N° 1508, Faculté des Sciences, Université de Genève, 1970.
 [15] J. C. Evans & H. J. Bernstein, *Canad. J. Chemistry*, 34, 1083 (1956).
 [16] W. G. Fateley & F. A. Miller, *Spectrochim. Acta* 19, 389 (1963).
 [17] J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. A* 289, 541, 550 (1957); *J. chem. Physics* 37, 53 (1962).

⁵⁾ Mais sans modification de l'hybridation.

249. Synthèse électrochimique du cycle époxydique

Communication préliminaire¹⁾

par **Raymond Gerdil**

Ecole de Chimie, 30 quai de l'Ecole de Médecine, 1211 Genève 5

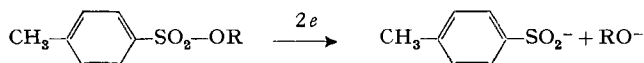
(6 X 70)

Summary. The polarographic behaviour of ditosyloxy alkanes $\text{TsO}(\text{CH}_2)_n\text{OTs}$ in aprotic medium suggests that intramolecular cyclisation takes place after reductive cleavage of a single $\text{SO}_2\text{-O}$ bond at the dropping electrode. This hypothesis was verified by controlled potential electro-

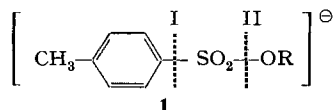
¹⁾ Les résultats présents sont extraits d'une étude polarographique et électrochimique des *p*-toluènesulfonates d'alkyles à paraître ultérieurement. La partie expérimentale a été exécutée au *Cyanamid European Research Institute* (Cologne, Genève) avant sa fermeture le 31-12-1968.

lysis of the lower homologues at a mercury cathode. High yields of epoxy compounds are obtained by this method.

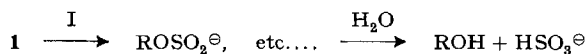
La réduction polarographique des esters de l'acide *p*-toluènesulfonique (tosylates) se traduit par une seule vague irréversible correspondant au transfert de deux électrons. Le mécanisme global proposé [1] admet la rupture d'une liaison soufre-oxygène, donnant un ion alkoxyde et de l'acide *p*-toluènesulfonique:



Cependant d'autres réactions ont été invoquées parallèlement pour rendre compte de l'ensemble des produits identifiés après électrolyse à potentiel fixé. *Yousefzadeh & Mann* [2] ont montré que la nature de la cathode influence le cours de la réaction globale et ces auteurs suggèrent un mécanisme où l'alternative se fixe sur le type de liaison (I ou II) affectée par la rupture réductrice du radical **1** formé initialement:

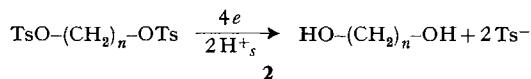


Dans l'interprétation de leurs observations voltamétriques cycliques *Yousefzadeh & Mann* considèrent la scission selon la variante I comme la réaction principale à une cathode de mercure, tout en admettant qu'une fraction des molécules de **1** se scinde selon la voie II. Notons que l'alcool retrouvé dans le mélange réactionnel proviendrait essentiellement de l'hydrolyse différée du monoester sulfureux formé selon la voie I, et non pas d'ions alkoxyde formés à l'électrode:



Nos observations nous ont amené à un point de vue quelque peu différent qui est illustré par le comportement polarographique et électrochimique des composés aliphatiques porteurs de deux fonctions tosyloxy (TsO = *p*-CH₃C₆H₄SO₂O).

La constante du courant de diffusion I_d résultant de l'addition «simultanée» de deux électrons se situe généralement entre les valeurs 2,7 et 3,4 selon le milieu et la grandeur des molécules. En conséquence on devrait observer une valeur à peu près double pour la réduction d'un corps ditosyloxylé. Par exemple dans la série aliphatique, la réduction globale suivante:



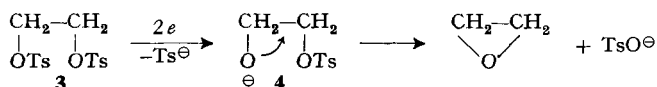
Potentiels de réduction polarographiques dans le système: diméthylformamide anhydre-Bu₄N I (0,15 M)

	$-E_{1/2}^{\text{a}}$	I_d^{b}
Tosylate d'éthyle	2,159	3,23
Ditosyloxy-1, 2-éthane	2,055	3,10

a) V par rapport au couple Ag⁰/Ag⁺ (KCl sat.).

b) mA · l · mole⁻¹ · mg^{-2/3} · s^{-1/6}.

devrait se traduire pour I_d par une valeur dans le voisinage de 6 (H^+ , représente un proton emprunté au milieu réactionnel). Cependant la valeur de I_d mesurée sur la vague polarographique du ditosyloxy-1,2-éthane (**3**) est pratiquement égale à la valeur observée pour le tosylate d'éthyle (voir table); ce qui permet de conclure à une réaction bi-électronique. Une seule fonction tosyloxy étant réduite, ce phénomène suggère l'élimination de la seconde fonction par cyclisation intramoléculaire:



Ce mécanisme a été vérifié par électrolyse de **3** dans l'acétonitrile anhydre: l'oxyde d'éthylène est formé avec un rendement de 85% et l'acide *p*-toluènesulfonique est identifié dans les résidus non volatils.

Par électrolyse d'un mélange de stéréoisomères du ditosyloxy-2,3-butane on obtient également les époxydes correspondants avec un rendement de 60%.

Ces résultats démontrent indirectement que la rupture réductrice se fait préférentiellement au niveau de la liaison $\text{SO}_2\text{-O}$ selon un mécanisme concerté comme l'indique le déplacement du potentiel de réduction vers les valeurs anodiques.

L'élimination intramoléculaire peut être partiellement inhibée par protonation de l'ion alkoxyde **4**. L'addition de protons, réalisée par l'addition de quantités croissantes de phénol à une solution de **3**, entraîne une augmentation progressive de I_d qui tend alors vers les valeurs observées pour les homologues supérieurs ($n > 2$ dans **1**).

Il était intéressant de déterminer l'influence de l'allongement de la chaîne méthylénique sur la cyclisation. Les dérivés ditosyloxyés, avec $n = 3, 4, 5, 6$, ont donc été également soumis à une électrolyse préparative à potentiel fixé. Les résultats polarographiques avaient montré que pour $n > 2$ la vitesse de cyclisation diminuait suffisamment pour qu'une fraction des molécules présentes à la surface de l'électrode pût fixer deux électrons supplémentaires sur le second groupe tosyloxy. Il est cependant possible d'obtenir des éthers cycliques par électrolyse²⁾ des homologues supérieurs. Dans l'acétonitrile nous avons obtenu du tétrahydrofuranne (46%) et du tétrahydropyranne (14%) à partir, respectivement, du ditosyloxy-1,4-butane et du ditosyloxy-1,5-pentane. Avec ce dernier composé, un essai dans le diméthylformamide s'est traduit par un rendement de 30% en tétrahydropyranne.

Toutefois nous n'avons pas identifié d'oxétanne à partir du ditosyloxy-1,3-propane, quoique les mesures coulométriques indiquent la consommation de 2 électrons par molécule électrolysée. Dans des conditions analogues la présence d'oxépanne n'a pu être démontrée après électrolyse du ditosyloxy-1,6-hexane. Ces résultats suggèrent que dans les conditions de l'électrolyse préparative un déplacement nucléophile intermoléculaire, favorisé par la haute concentration du déposant, pourrait intervenir de préférence à la cyclisation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. L. Perrin, dans «Progress in Physical Organic Chemistry», Vol. 3, p. 289, Interscience Publishers, New York 1965.
 [2] P. Yousefzadeh & C. K. Mann, J. org. Chemistry 33, 2716 (1968).

²⁾ Aucune tentative n'a été faite pour dégager les conditions expérimentales les plus favorables.