

Preliminary communication

Action du peroxyde de di-t-butyle (PDTB) sur les alcoxyétains α -cyclopropaniques: étude de l'évolution de radicaux du type cyclopropylcarbinyle

JEAN-YVES GODET, MICHEL PEREYRE, JEAN-CLAUDE POMMIER et DANIEL CHEVOLLEAU
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405, Talence (France)

(Reçu le 10 mai 1973)

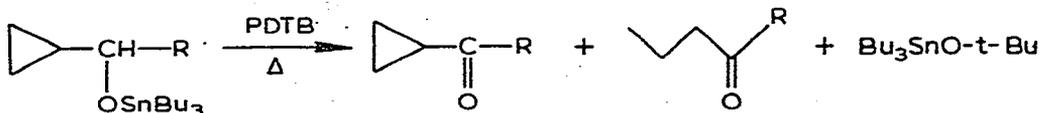
SUMMARY

The oxidation of cyclopropyltin alkoxides with di-t-butyl peroxide yields cyclopropyl ketones and non-cyclic ketones. The results reported give new information concerning the behaviour of intermediate α -alkoxytin cyclopropylcarbyl free radicals.

À l'occasion de travaux récents, nous avons été amenés à nous intéresser aux radicaux α -tributylstannyloxycyclopropylcarbinyles^{1,2}, et nous avons pensé que l'action du PDTB sur des alcoxyétains dérivés d'alcools cyclopropaniques permettrait l'étude de leur évolution. En effet, il a été montré que le PDTB agit sur les alcoxyétains en donnant un radical alcoxystannique^{3,4} pouvant conduire à des composés carbonylés⁵:

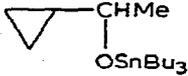
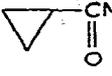
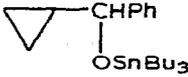
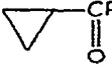
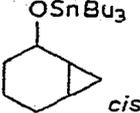
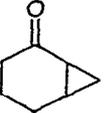
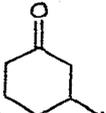
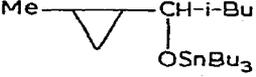
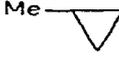
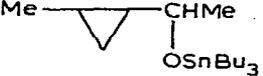
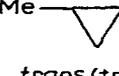
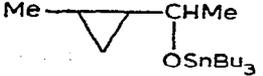
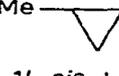


Nous avons effectué plusieurs essais, en chauffant en tube scellé, à 130–140°, un mélange de réactifs, soit en quantités équimoléculaires, soit avec un défaut de PDTB. Après avoir vérifié que le principal produit organostannique est le t-butoxytributylétain, nous nous sommes surtout intéressés, après hydrolyse du milieu, aux cétones d'oxydation (rendements globaux entre 50 et 95% pour des quantités équimoléculaires de réactifs).



Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

	Alcoxyétains	Produits d'oxydation (pourcentages relatifs)
		 (71) + n-PrCOMe (29)
2		 CPh (80) + n-PrCOPh (20)
3	 <i>cis</i>	 (76) +  (24)
4	 <i>trans</i>	 <i>trans</i> (86) + i-BuCO-i-Bu (4) + n-BuCO-i-Bu (10)
5	 <i>trans</i>	 (87) + i-BuCOMe (3) + n-BuCOMe (10)
6	 <i>cis</i>	 (91) + i-BuCOMe (1) + n-BuCOMe (8) $\frac{1}{3}$ <i>cis</i> + $\frac{2}{3}$ <i>trans</i>

Ces résultats appellent un certain nombre de remarques:

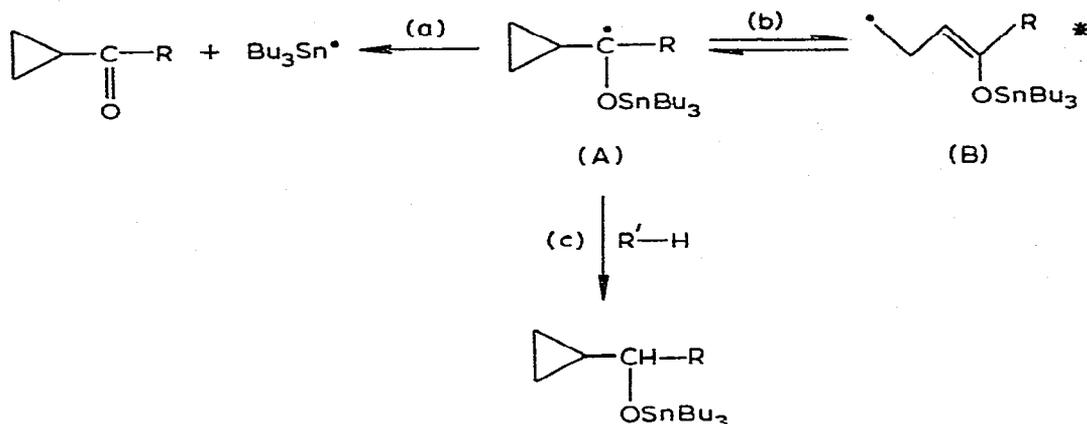
L'oxydation fournit de façon prépondérante des cétones α -cyclopropaniques (comparer avec l'oxydation des alcools cyclopropaniques par le PDTB qui, en général, conduit essentiellement aux cétones d'ouverture du cycle^{6,7};

l'essai 3 donne un seul produit d'ouverture du cycle: la méthyl-3 cyclohexanone, accompagnée des méthyl-3 cyclohexanols provenant vraisemblablement sa réaction avec des radicaux $\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$ ⁸. Cette réaction parasite peut être évitée si l'on opère en présence de dibromométhane susceptible de piéger ces radicaux dès leur formation. D'autre part, l'alcoxyétain *cis* n'ayant pas réagi est accompagné de son isomère *trans*;

l'ouverture de cycle, dans les essais 4, 5 et 6 conduit de préférence aux cétones linéaires;

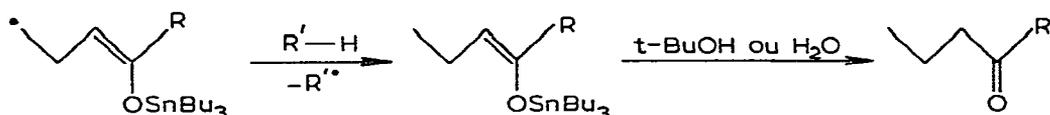
on assiste à une isomérisation partielle dans l'essai 5 (traces de cétone cyclopropanique *cis*) et prépondérante pour 6 (% de cétone *trans* supérieur au % de *cis*).

Différentes expériences sont en cours pour parfaire l'interprétation de ces résultats. On peut cependant conclure dès maintenant que le radical α -tributylstannyloxycyclopropylcarbinyne A peut subir trois types d'évolution:

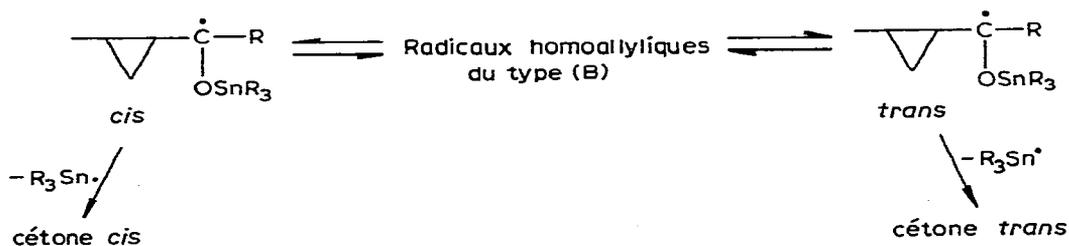


La voie (a) correspond à la principale réaction mise en évidence.

La formation du radical homoallylique B⁹ justifie la présence des cétones non cycliques:



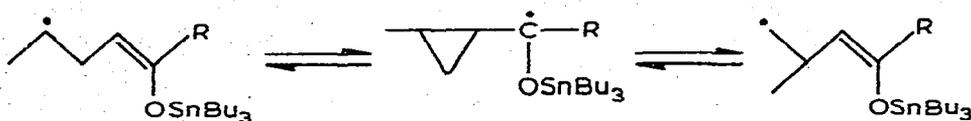
Cette réaction est peu favorisée à cause du faible pouvoir donneur d'hydrogène de R'-H (qui est certainement l'alcoxyétain de départ, fournissant ainsi un nouveau radical susceptible d'évoluer de façon identique). La difficulté de ce transfert, ainsi que l'équilibre (b), sont la cause de l'isomérisation *cis-trans* observée surtout dans l'essai 6:



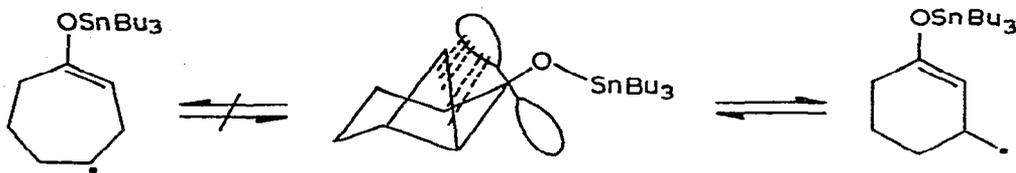
De même, la voie (c) justifie l'épimérisation *cis-trans* que l'on observe dans l'expérience 3.

*Ce type de représentation ne préjuge en rien de la stéréochimie des radicaux B ou des énoxyétains dérivés.

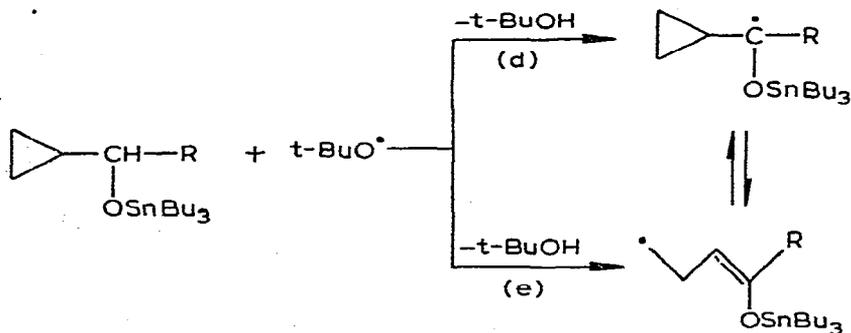
En ce qui concerne la nature des produits d'ouverture de cycle, le taux élevé de cétone linéaire obtenu dans les cas 4, 5 et 6 semble refléter la meilleure stabilité thermodynamique du radical intermédiaire secondaire par rapport à celle du radical primaire:



Le résultat 3, quant à lui, peut s'interpréter par l'intervention de facteurs stéréoélectroniques: seule l'une des liaisons du cycle en C(3) se trouve en position favorable pour un recouvrement orbitalaire⁷:



Il reste, parmi les problèmes à résoudre, celui de la nature de l'étape d'initiation, c'est-à-dire le choix entre une ouverture directe (voie e) ou le passage par un radical cyclopropylcarbinyle (voie d):



BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Pereyre et J.Y. Godet, *Tetrahedron Lett.*, 42 (1970) 4805; J.Y. Godet et M. Pereyre, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 273 (1971) 1183; J.Y. Godet et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C23.
- 2 J.C. Pommier, M. Ratier et D. Chevolleau, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C59. D. Chevolleau, *Thèse Chimie Organique, Bordeaux*, 1972.
- 3 P.J. Krusic et J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6161.
- 4 A.G. Davies, B.P. Roberts et J.G. Scaiano, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C55.
- 5 H. Hillgartner, B. Schroeder et W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C83.
- 6 D.C. Neckers, A.P. Schaap et J. Hardy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1265.
- 7 W.G. Dauben, L. Schutte, R.E. Wolf et E.J. Deviny, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2512.
- 8 J.P. Quintard et M. Pereyre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1950.
- 9 A.J. Bowles, A. Hudson et R.A. Jackson, *J. Chem. Soc. B.*, (1971) 1947.