

## Preliminary communication

---

### Addition radicalaire de l'hydrure de tributylétain aux cétones $\alpha$ -cyclopropaniques et $\alpha$ -éthyléniques: mise en évidence d'un effet polaire

JEAN-YVES GODET et MICHEL PEREYRE

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, 33-Talence (France)

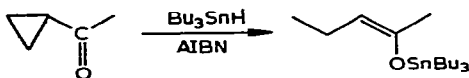
(Reçu le 6 mai 1972)

#### SUMMARY

The reactivity with tributyltin hydride of two series of aromatic substituted  $\alpha$ -cyclopropyl ketones, 2-phenylacetylcyclopropanes and benzoylcyclopropanes in the presence of a radical reaction initiator has been studied. In all cases it was observed that  $C_3$  ring opening occurs and that electron-withdrawing substituents increase the rate of reaction. These results demonstrate the polar effect of the radical addition. The same results are obtained with aromatic substituted benzalacetones.

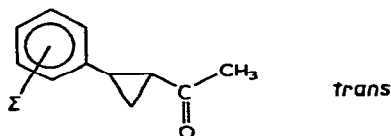
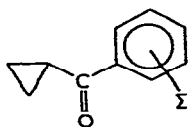
---

L'addition de l'hydrure de tributylétain aux cétones  $\alpha$ -cyclopropaniques, en présence d'initiateurs radicalaires, est accompagnée d'ouverture de cycle, selon<sup>1</sup>:



Au cours d'une étude sur l'orientation de l'ouverture du cycle, nous avons suggéré que l'addition radicalaire est gouvernée, en l'absence d'impératifs stéréo-électroniques, par un important caractère polaire lié à la nucléophilie du radical  $R_3Sn^{\cdot}$ .

Il nous a semblé intéressant de mettre en évidence le caractère polaire de l'état de transition en étudiant les effets de substituant sur la vitesse de réaction. A cette fin, deux séries de cétones ont été envisagées en utilisant la méthode des cinétiques de compétition:



$\Sigma = p\text{-OMe}, m, p\text{-Me}_2, p\text{-t-Bu}, p\text{-Me},$   
 $\text{H}, p\text{-F}, p\text{-Cl}, m\text{-CF}_3$   
 (série I)

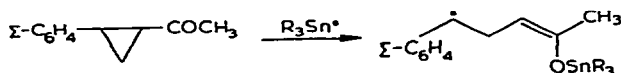
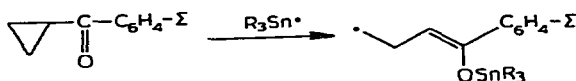
$\Sigma = p\text{-OMe}, p\text{-Me}, \text{H}, m\text{-OMe},$   
 $p\text{-Cl}$   
 (série II)

Un mélange de cétones substituée et non substituée ( $\Sigma = \text{H}$ ) est mis à réagir avec un défaut d'hydruure de tributylétain, dans le toluène, à  $69.3^\circ$ , en présence d'une faible quantité d'AIBN; après disparition du stannane et méthanolyse, l'analyse par CPV des cétones en excès permet d'atteindre les constantes de vitesse relatives<sup>3</sup>:

$$\frac{k_{\Sigma}}{k_{\text{H}}} = \log \frac{A_0/A}{B_0/B} \quad A_0 \text{ et } B_0 : \text{concentrations initiales des cétones}$$

$$A \text{ et } B : \text{concentrations finales des cétones}$$

Quel que soit  $\Sigma$ , les cétones de la série I conduisent uniquement à l'ouverture du cycle, et celles de la série II à la seule rupture de la liaison cyclopropanique 1-2:



On constate que, dans tous les cas, les substituants accepteurs d'électrons augmentent les vitesses de réaction; de plus, on note une bonne relation linéaire entre les logarithmes des constantes de vitesse relatives et les constantes  $\sigma$  de Hammett<sup>4</sup> (Fig. 1):

$$\text{série I} \quad \log k_{\Sigma}/k_{\text{H}} = 1.531 \sigma - 0.034 \quad (r = 0.994)$$

$$\text{série II} \quad \log k_{\Sigma}/k_{\text{H}} = 0.538 \sigma - 0.005 \quad (r = 0.968)$$

Dans la série I, les réactivités anormalement faibles enregistrées pour  $\Sigma = p\text{-OMe}$  et  $p\text{-F}$  sont vraisemblablement dues à la conjugaison directe du substituant et du centre réactionnel qui stabilise l'état initial<sup>4a, 5, 6</sup>.

Nous avons envisagé, parallèlement, l'addition radicalaire de l'hydruure de tributylétain aux benzalacétones substituées de configuration *trans*.

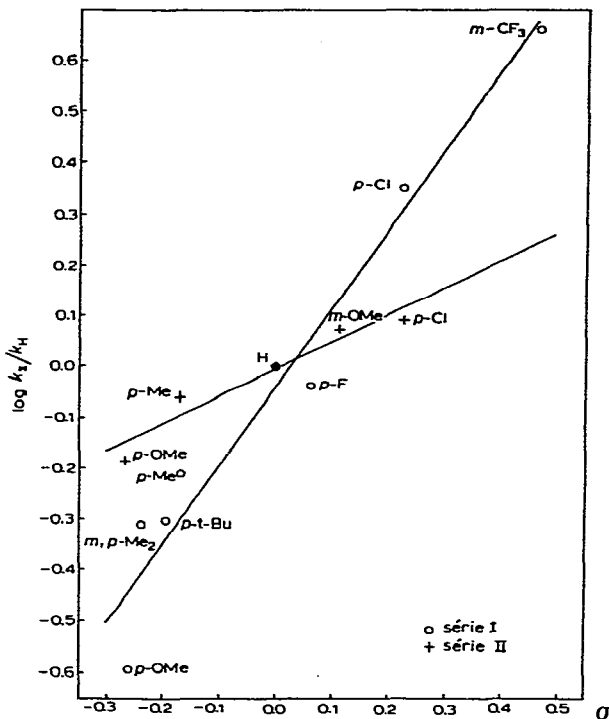
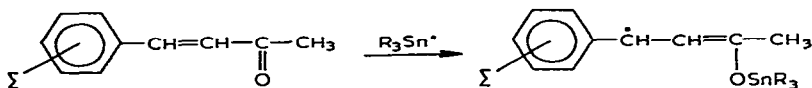


Fig. 1. Corrélation de Hammett pour l'addition radicalaire d'hydrure de tributylétain aux cétones  $\alpha$ -cyclopropaniques.



$\Sigma = p\text{-OMe}, p\text{-Me}, \text{H}, m\text{-OMe}, p\text{-Cl}, m\text{-F}$   
(série III)

On obtient également une bonne corrélation de Hammett (Fig. 2):

$$\text{série III } \log k_{\Sigma}/k_{\text{H}} = 0.850 \sigma - 0.018 \quad (r = 0.990)$$

L'écart pour  $\Sigma = p\text{-OMe}$  (par rapport aux autres points expérimentaux) semble, ici encore, du à la stabilisation de l'état initial par résonance.

Les valeurs positives des constantes de réaction  $\rho$ , en accord avec celles déjà rapportées pour les benzaldéhydes substitués<sup>5,7</sup>, démontrent le caractère polaire de l'état de transition:



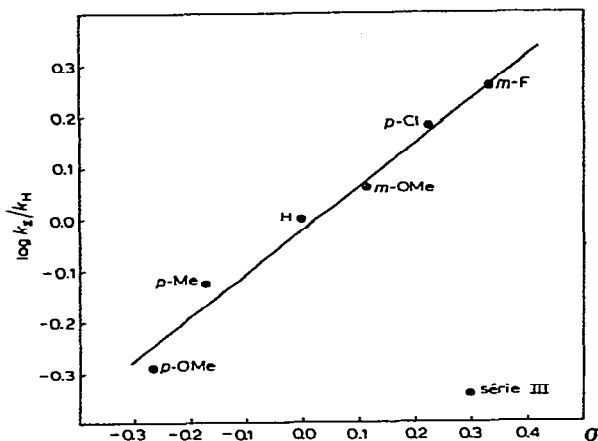
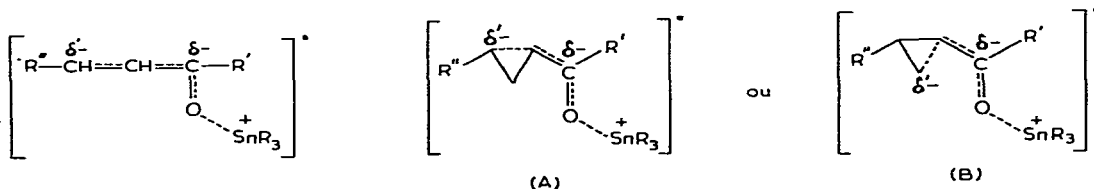


Fig. 2. Corrélation de Hammett pour l'addition radicalaire d'hydruure de tributylétain aux cétones  $\alpha$ -éthyléniques.

Dans le cas des cétones  $\alpha$ -éthyléniques et  $\alpha$ -cyclopropaniques, la charge négative est susceptible d'être délocalisée:



On peut remarquer que la valeur  $\rho = +0.538$ , obtenue dans la série des phényl-2 acétylecyclopropanes *trans*, traduit bien l'apparition d'une charge négative partielle en position 2 du cycle; l'ouverture univoque de la liaison 1-2 se justifie par la conjugaison avec le cycle aromatique (A).

Par contre, un substituant donneur d'électrons en 2, doit déstabiliser la charge négative en 2 et entraîner une ouverture préférentielle de la liaison 1-3 (état de transition polaire le plus stable B). C'est ce que nous avons observé, par exemple, dans le cas du méthyl-2 acétylecyclopropane *trans*, qui conduit essentiellement au radical primaire ramifié, bien que ce dernier soit thermodynamiquement défavorisé<sup>2</sup>.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Pereyre et J.Y. Godet, *Tetrahedron Letters*, 42 (1970) 3653.
- 2 J.Y. Godet et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 273 (1971) 1183.
- 3 C.K. Ingold et F.R. Staw, *J. Chem. Soc.*, (1927) 2918.
- 4 (a) H.H. Jaffe, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 191; (b) H. Van Bekkum, P.E. Verkade et B.M. Wepster, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 78 (1959) 815.
- 5 H.G. Kuivila et E.J. Walsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 576.
- 6 E.S. Huysers et D.C. Neckers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3641.
- 7 G.L. Grady, J.R. Saucier, W.S. Foley III, D.J. O'Hern et W.S. Weidmann, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 307.

*J. Organometal. Chem.*, 40 (1972)