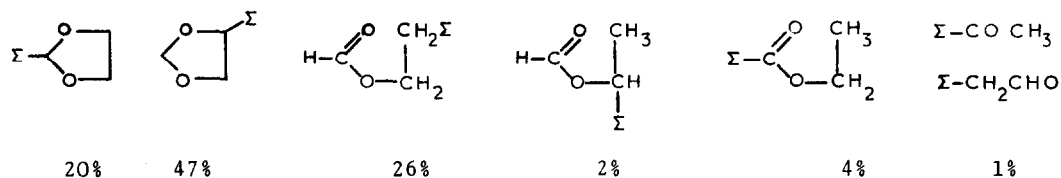


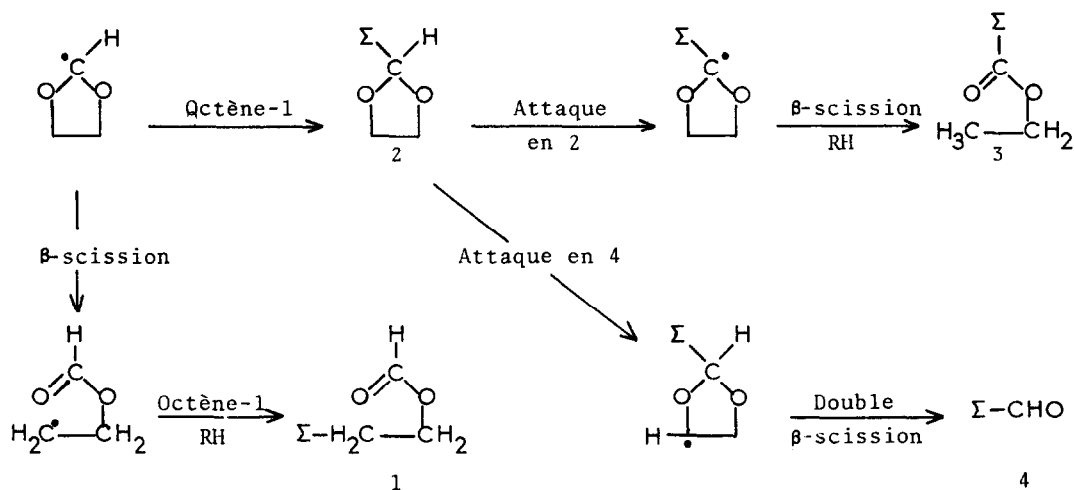
"Kharasch" et "anti-Kharasch" (3) homologues (Σ = octyl-1 et octyl-2 respectivement).

Le bilan des produits de monoaddition est le suivant :



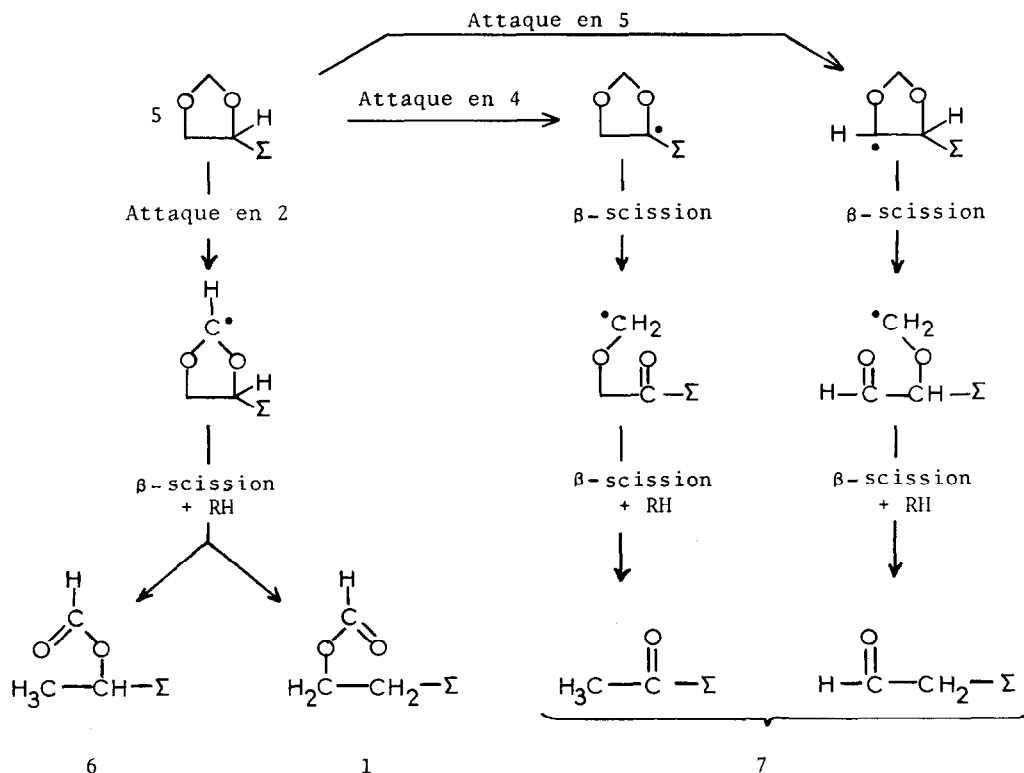
Considérons le comportement des radicaux créés sur les carbones 2 et 4.

a) Dioxolanne-1,3 yl-2. Ce radical conduit au formiate de décyle 1, par addition de H-COO-CH₂-CH₂[•] à l'octène, ainsi qu'au dioxolanne 2, dont dérive le nonanoate d'éthyle 2. En effet, l'isomérisation de l'octyl-2 dioxolanne-1,3 (DTPB 1%, 160°, 4 H) conduit à 12% d'ester 2 et 1% de nonanal 4.



b) Dioxolanne-1,3 yl-4. Par une double β -scission, ce radical conduirait au méthanal et à l'éthanal, difficiles à mettre en évidence en raison des conditions opératoires. Il donne par contre une quantité importante d'octyl-4 dioxolanne-1,3 5, dont une partie, après attaque radicalaire, conduit aux formiates 1 et 6, ainsi qu'aux dérivés carbonylés 7. En effet, dans les conditions d'isomérisation décrites pour le composé 2, on obtient, à partir du dioxolan-

ne 5, respectivement 5, 7 et 3% des produits d'ouverture 6, 1 et 7. Comme il se forme, en addition radicalaire, 2% du formiate 6, nous pouvons estimer à 3% et 1% respectivement les quantités de dérivés 1 et 7 qui ont pris simultanément naissance.



Dans ces conditions, nous pouvons établir un bilan quantitatif, concernant les attaques en 2 et 4, mais uniquement en ce qui concerne les produits d'addition 1/1 :

attaque en 2 : 20 (2) + 23 (1) + 4 (2) = 47%

attaque en 4 : 47 (5) + 6 (1 + 7 + 6) = 53%

Les réactivités globales des 2 atomes d'hydrogène en 2, et des 4 atomes d'hydrogène en 4 et 5 sont donc pratiquement égales, ce qui, rapporté à chaque atome, conduit à une réactivité 2 fois plus grande en position 2 qu'en position 4.

Il faut cependant noter que, pour une mole de produit d'addition, il se

forme 2,5 moles de formiate d'éthyle, provenant de la β -scission du radical en 2. On voit donc que les produits légers (ouverture des radicaux hétérocycliques initiaux) ont une importance prépondérante dans le bilan global des réactivités au niveau de l'initiation. Il n'est malheureusement guère possible de déceler et de doser les fragments probables (méthanal et éthanal) du radical en 4. Cependant, on peut penser que le rapport 2/1 obtenu dans les produits de monoaddition est une sous-estimation de la réactivité relative, par atome d'hydrogène, des sommets 2 et 4.

En conclusion, nos résultats diffèrent de ceux de ROSENTHAL et ELAD (2) par les points suivants :

- la "décyclisation", beaucoup plus importante, des radicaux dioxolannyle, vraisemblablement due à la température de réaction (160° au lieu de 30°).
- La formation d'esters d'addition (formiates et nonanoate) (même cause).
- L'obtention des composés "anti-Kharasch", en quantité décelable (de 7 à 12% du produit d'addition Kharasch).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E.S. HUYSER, J. Org. Chem., 25, 1820 (1960)
T.J. WALLACE and R.J. GRITTER, ibid, 26, 5256 (1961)
E.S. HUYSER and Z. GARCIA, ibid, 27, 2716 (1962)
- (2) I. ROSENTHAL and D. ELAD, J. Org. Chem., 33, 805(1968)
- (3) G.I. NIKISHIN, M.G. VINOGRADOV and R.V. KERESELIDZE, Zh. Org. Khim., 2, 1918 (1966)