

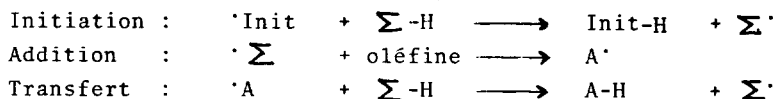
SUR LE MECANISME DE L'ETAPE DE TRANSFERT
DANS LES ADDITIONS RADICALAIRES AUX OLEFINES.

M. CAZAUX, G. BOURGEOIS et R. LALANDE

Laboratoire de Chimie Appliquée, Institut du Pin,
Faculté des Sciences de BORDEAUX, 33-TALENCE, FRANCE

(Received in France 31 July 1969; received in UK for publication 13 August 1969)

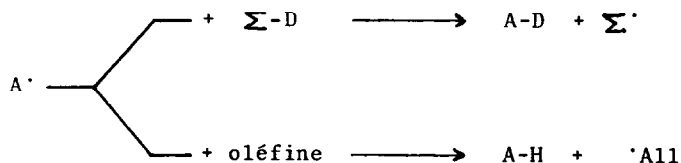
Le schéma réactionnel classique de l'addition radicalaire du composé Σ -H sur une oléfine s'écrit :



Lors de l'étape de transfert, on peut, de plus, envisager une attaque de l'oléfine par le radical adduit A', conduisant à une molécule du produit d'addition A-H et à un radical allylique dérivé de l'oléfine ($\cdot\text{All}$). A notre connaissance, il ne semble pas qu'un tel mécanisme ait déjà été envisagé.

Pour étudier cette éventualité, nous avons pensé utiliser des substrats deutériés, qui, seuls, permettent de mettre en évidence la dualité de l'étape de transfert ; en effet, l'adduit obtenu n'est pas le même, suivant que le radical A' capte un atome de deutérium au substrat (attaque "classique"), ou un atome d'hydrogène à l'oléfine.

On peut représenter ainsi les deux réactions de transfert compétitives :



Les adduits (A-D) et (A-H), dont les masses molaires diffèrent d'une unité, sont facilement mis en évidence et dosés, par spectrométrie de masse.

D'un point de vue quantitatif, on peut penser que la proportion du produit "anormal" (A-H) variera :

- pour une même oléfine, en sens inverse de la labilité radicalaire des atomes de deutérium du substrat ;
- pour un même substrat, comme la réactivité allylique de l'oléfine.

Il faut rappeler, à ce sujet, que l'attaque allylique a été décelée, lors d'additions radicalaires, soit par l'obtention de déhydrodimères de l'oléfine (1), soit par la formation de chloroforme quand le substrat est le tétrachlorure de carbone (2) : les radicaux trichlorométhyles formés peuvent alors, soit s'additionner sur l'oléfine, soit extraire un atome d'hydrogène allylique, pour conduire au chloroforme.

Nous avons étudié le comportement de trois oléfines : l'octène-1, le β -pinène et le cyclohexène, envers deux substrats deutériés, le deutérochloroforme, et l'acétone d-6, dans les conditions expérimentales classiques des additions radicalaires : rapports molaires substrat / oléfine / peroxyde : 5/1/0,1 ; chauffage 6 heures à 90° en présence de peroxyde de benzoyle pour le deutérochloroforme ; chauffage 6 heures à 150° en présence de peroxyde de di-t-butyle pour l'acétone d-6.

A-H
 Le tableau ci-dessous donne les valeurs du rapport molaire
 obtenues par spectrométrie de masse.

A-H + A-D

	Octène-1	β -pinène	Cyclohexène
CDCl ₃	10 %	40 %	95 %
CD ₃ -CO-CD ₃	30 %	60 %	100 %

Nous pouvons interpréter comme suit les résultats ainsi obtenus :

a/ QUALITATIVEMENT

On peut constater que le pourcentage du produit "anormal" varie bien dans les sens précédemment indiqués :

- on sait, en effet, que les cyclènes sont particulièrement sensibles à l'attaque allylique, contrairement aux oléfines linéaires ;
- de plus, le chloroforme s'est toujours comporté comme un excellent donneur d'hydrogène, alors que l'acétone présente une assez faible réactivité.

En conclusion :

Les résultats que nous avons obtenus montrent que l'attaque allylique intervient certainement dans tous les cas pour la formation du produit d'addition radicalaire. On peut en effet considérer le couple octène-1-chloroforme comme le plus défavorable à un tel mécanisme, qui intervient cependant pour environ 10 % dans le transfert d'hydrogène. Par contre, avec le cyclohexène, le radical adduit donne essentiellement le produit d'addition par attaque allylique du cyclène.

b/ QUANTITATIVEMENT

Exprimons, pour chaque addition radicalaire, le rapport k_H/k_D des constantes de vitesse de transfert :

- k_H , d'un atome d'hydrogène allylique de l'oléfine,
- k_D , d'un atome de deutérium du substrat.

Compte tenu de la précision que l'on peut raisonnablement attendre des mesures en spectrométrie de masse, on obtient les résultats suivants :

Résultats	Substrat	Octène-1	β -pinène	Cyclohexène
en $\frac{A-H}{A-D}$	$CDCl_3$	1/9	2/3	95/5
	$CD_3-CO-CD_3$	3/7	3/2	----
en $\frac{k_H}{k_D}$	$CDCl_3$	0,06 \pm 0,01	0,33 \pm 0,03	4,8 \pm 0,1
	$CD_3-CO-CD_3$	1,3 \pm 0,2	4,7 \pm 0,7	----

Si l'on considère les valeurs du rapport k_H/k_D obtenues avec le deutérochloroforme, on peut admettre qu'elles sont proportionnelles aux réactivités relatives de chacun des atomes d'hydrogène allyliques des trois oléfines envisagées.

Prenant l'octène-1 comme référence, on peut évaluer à environ 5 et 75 la réactivité allylique respective, par atome d'hydrogène, dans le β -pinène et le cyclohexène.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) S. ISRAELASHVILI et J. SHABATAY, J. chem. Soc., 1951, 3261.
- (2) E.S. HUYSER, J. org. chem., 26, 3261 (1961).