

HETEROCYCLISATION RADICALEIRE DE NITRITES ETHYLENIQUES

J.-M. Surzur, M.-P. Bertrand et R. Nouguier

Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 126, Faculté des Sciences

(St-Jérôme) - 13-Marseille (13e)

(Received in France 28 June 1969; received in UK for publication 15 September 1969)

L'étude des interactions et des réactions entre radicaux alcoxy et oléfines non activées soulève de nombreux problèmes revus récemment par C. Walling⁽¹⁾. Nous avons émis précédemment l'hypothèse que des réactions d'addition intramoléculaire de radicaux alcoxy pouvaient être envisagées, en particulier pour expliquer le produit de photolyse du nitrite de pentène-4 ol-1⁽²⁾. Cette hypothèse a été à nouveau formulée récemment mais sur les mêmes données⁽³⁾; par contre l'étude de la photolyse d'une série de nitrites éthyléniques, d'une part permet de confirmer et de préciser cette hypothèse et d'autre part indique qu'il peut s'agir d'une méthode intéressante de synthèse de cycles tétrahydrofuranniques fonctionnalisés.

Les conditions expérimentales (photolyse dans le benzène maintenu à 35°C, balayé par un lent courant d'azote) sont les mêmes que précédemment⁽²⁾. Les produits 5, 6, 10 ont été facilement identifiés puisqu'il s'agit des réactifs utilisés pour la synthèse des nitrites. L'oxime du tétrahydrofurfuraldéhyde 7a et le dioxolanne 11 (X = O) ont été identifiés par comparaison de leurs propriétés spectrales avec celles d'échantillons préparés par d'autres voies. Les composés 7 et 8 ont été identifiés par analyse spectrale (I.R., R.M.N., S.M.) des produits distillés et purifiés par chromatographie de partage gaz-liquide. Dans les 1er et 2ème tableaux figurent les rendements en produits réactionnels (déterminés à partir de pourcentages chromatographiques sur le distillat) obtenus à partir des nitrites δ -éthyléniques 1 et ϵ -éthyléniques 9, mais ces derniers n'ont pas conduit aux produits cycliques attendus, pas plus que le nitrite de butène-3 ol-1 qui conduit uniquement à des polymères.

L'origine des produits réactionnels s'explique par la formation d'un radical du type 2 qui peut subir une évolution classique des radicaux alcoxy : arrachement d'hydrogène conduisant aux alcools 5 (ou 10), β -scission conduisant aux dérivés carbonylés 6. Toutefois, si le radical alcoxy dérive d'un nitrite δ -éthylénique, il peut conduire par addition intramoléculaire, au radical carboné 3.

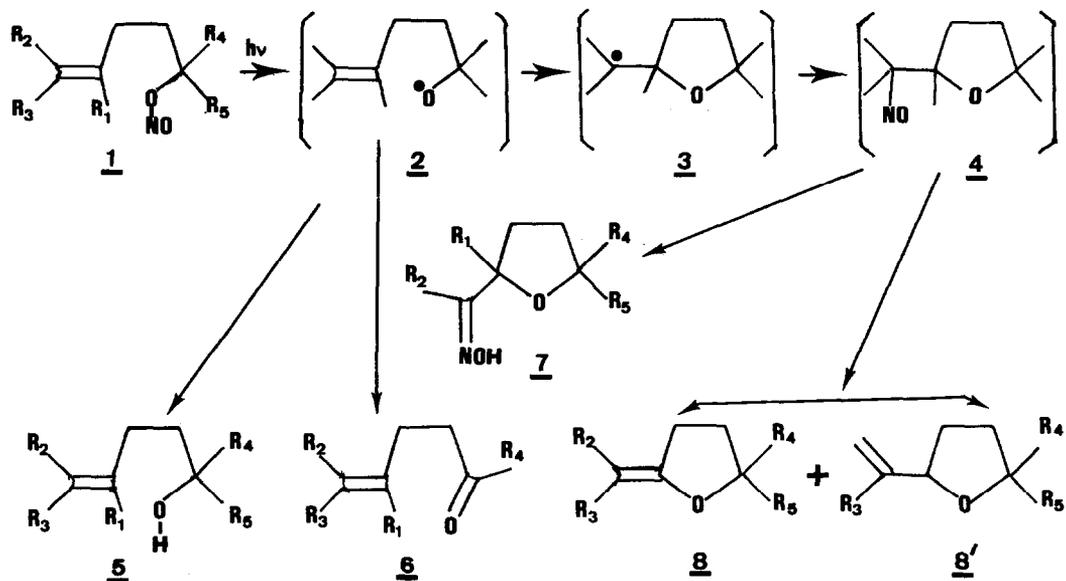
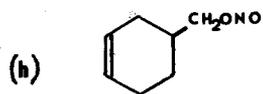
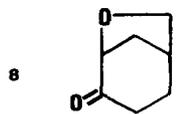


TABLEAU 1

1	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>8'</u>	polymères
(a)	H	H	H	H	H	13	-	50	-	-	29
(b)	H	H	H	Me	H	11	5	52	-	-	25
(c)	H	H	H	Me	Me	14	-	53	-	-	21
(d)	H	Me	H	Me	H	8	4	53	-	-	23
(e)	Me	H	H	Me	H	7	3,5	62,5	-	-	19
(f)	H	Me	Me	Me	H	17	14	0	25	32	12
(g)	H	H	H	Me	n.Bu	57	-	19	-	-	22



48

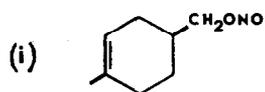
7'h (70%)

8

-

-

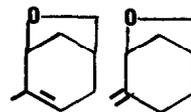
20



54

15

0

8i (11%)8'i (9%)

10

TABLEAU 2

$X = CH_2$	28	-	50
$X = S$	38	-	50
$X = O$	33	22	43

La nature des produits réactionnels est en parfait accord avec l'intervention des radicaux 2 et 3. En particulier la possibilité d'une addition préalable de NO sur la double liaison peut être définitivement écartée en raison des résultats négatifs obtenus à partir des nitrites d'alcools ϵ -éthyléniques, le diradical intermédiaire obtenu devrait en effet conduire également à des produits cycliques. L'hypothèse d'une réaction d'homolyse induite par la double liaison peut également être écartée : en effet, les vitesses de photolyse suivies par spectrométrie ultraviolette, du nitrite de pentène-4 ol-1 et du nitrite de pentanol-1 dans le cyclohexane sont très voisines.

L'évolution du radical carboné 3 est ensuite tout à fait comparable à l'évolution des radicaux carbonés formés dans les réactions de Barton⁽⁴⁾ conduisant au dérivé nitroso 4 (ou à son dimère), ce dernier, évoluant soit dans le milieu réactionnel soit au cours de la distillation vers les oximes 7 ou vers les dérivés éthyléniques 8 s'il s'agit d'un dérivé nitroso tertiaire⁽⁵⁾. L'origine de la cétone 7'h peut également s'expliquer par photolyse de l'oxime intermédiaire par analogie avec le comportement d'oximes cyclaniques stéroïdiques dans des conditions semblables⁽⁶⁾.

Dans aucun cas il n'a été possible de mettre en évidence, à partir des nitrites δ -éthyléniques 1, de dérivé tétrahydropyranique : cette formation très préférentielle du cycle à cinq chaînons est très classique lors des réactions d'addition radicalaire intramoléculaire de radicaux carbonés correspondant à 2⁽⁷⁾ et s'observe également à partir des radicaux aminés⁽⁸⁾. Le cas du nitrite 1e est particulièrement significatif à cet égard, puisqu'il conduit uniquement à 7e, par l'intermédiaire du radical carboné primaire à cinq chaînons 3e, plutôt que de conduire à un radical carboné tertiaire à six chaînons. Cette grande sélectivité vers la for-

mation de cycles à cinq chaînons n'est pas observée lors de la cyclisation des alcools éthyléniques sous l'influence du tétraacétate de plomb⁽⁹⁾ ou de l'hypochlorite de sodium⁽²⁾ mais la nature exacte du mécanisme de ces dernières réactions pour lesquelles il n'est pas possible d'isoler d'intermédiaires analogues aux nitrites reste encore mal déterminée.

L'évolution du nitrite lg semble particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude de la réactivité des radicaux alcoxy, puisqu'elle montre que les radicaux du type 2 peuvent évoluer préférentiellement vers la réaction d'addition intramoléculaire plutôt que vers la réaction d'arrachement d'hydrogène intramoléculaire suivant Barton lorsque ces deux réactions sont également possibles. En effet, bien que le rendement en oxime 7g résultant de la réaction d'addition soit faible et que le rendement en alcool régénéré 5g soit élevé, si on les compare aux rendements obtenus dans les autres cas, ce sont les deux seuls produits que nous ayons pu mettre en évidence. Par contre, il nous a été impossible de mettre en évidence l'oxime de l'hydroxy-5 méthyl-5 nonène-1 one-8 qui aurait été formé dans une réaction de Barton : or il a été montré que le nitrite de méthyl-2 hexanol-2 conduisait dans les mêmes conditions à l'oxime correspondant avec un rendement de 49 %⁽¹⁰⁾.

Par contre, l'impossibilité d'observer des produits résultants d'une addition radicalaire intramoléculaire par photolyse des nitrites 9 (Tableau II) peut être liée à la grande facilité avec laquelle la réaction d'arrachement d'hydrogène 1-5 pourrait se faire dans ce cas puisqu'elle conduirait à un radical allylique dont l'évolution ultérieure semble fortement liée à la nature de X.

REFERENCES

1. C. Walling, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 1609.
2. J.-M. Surzur, P. Cozzone et M.-P. Bertrand, Compt. Rend. Ac. Sc. Paris C, 1968, 267, 908.
3. R.D. Rieke et N.A. Moore, Tetrahedron Letters, 1969, 2035.
4. R.H. Hesse, dans G.H. Williams, Advances in free radical chemistry, Academic Press., 1968, 3, 83.
5. P. Kabasakalian et E.R. Townley, J. Org. chem., 1962, 27, 3562.
6. J.-P. Vermes et R. Beugelmans, Tetrahedron Letters, 1969, 2091.
7. M. Julia et M. Maumy, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 434.
8. J.-M. Surzur, P. Tordo et L. Stella, Bull. Soc. Chim. Fr., sous presse.
9. S. Moon, J.M. Lodge et L. Haynes, J. Org. Chem., 1964, 29, 3453 ; *ibid*, 1966, 31, 3067.
10. P. Kabasakalian, E.R. Townley et M.D. Yudis, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2718.