

MISE EN EVIDENCE PAR R.P.E. DE L'ADDITION INTRAMOLECULAIRE DES
RADICAUX ALCOXY SUR DOUBLE LIAISON NON CONJUGUEE

Paul Tordo, Michèle P. Bertrand et Jean-Marie Surzur

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

St-Jérôme - 13 - Marseille (13e)

(Received in France 3 July 1970; received in UK for publication 23 July 1970)

La photolyse des nitrites δ -éthyléniques conduit avec de bons rendements à des cycles tétrahydrofuranniques fonctionnalisés généralement sous forme d'oximes (1,2,3). Nous décrivons dans cette note la vérification par R.P.E. de la séquence $\underline{1} \rightarrow \underline{2} \rightarrow \underline{3} \rightarrow \underline{4}$ (figure 1) qui avait été proposée pour rendre compte des produits réactionnels. En effet cette séquence fait intervenir une réaction d'addition intramoléculaire d'un radical alcoxy sur une double liaison non conjuguée. Or, si les oléfines conjuguées conduisent facilement à des produits résultant de l'addition intermoléculaire de radicaux alcoxy (4a) il n'en n'est pas de même pour les oléfines non conjuguées (4b,c) qui modifient pourtant considérablement la réactivité des radicaux alcoxy(5).

Les nitrites $\underline{1}$ en solution dans le benzène et soumis à l'irradiation dans la cavité d'un spectrographe de R.P.E. (Varian E-3) conduisent aux radicaux nitroxydes $\underline{5(6)}$ (fig.1). Dans ces nitroxydes $\underline{5}$, les deux protons méthyléniques en α du groupement nitroxyde ($R_2=R_3=H$) sont rendus non équivalents par le carbone asymétrique voisin (6) ; leurs caractéristiques spectrales sont reportées dans le tableau I (solvant : benzène).

Lorsque $R_2=R_3=H$, les radicaux nitroxydes $\underline{5}$ sont instables et les signaux disparaissent après l'irradiation. Par contre pour $R_2=R_3=Me$ (5e) le signal persiste plusieurs heures ce qui est en accord avec la stabilité relative des radicaux nitroxydes suivant leur structure (7).

La mise en évidence des nitroxydes $\underline{5}$ confirme la formation d'intermédiaires nitroso $\underline{4}$ lors de la réaction de cyclisation : les nitroxydes $\underline{5}$ peuvent en effet provenir soit de la transformation photochimique directe de $\underline{4}$ (8) soit plus probablement de l'addition de radicaux alcoyles $\underline{3}$ sur le dérivé nitroso $\underline{4}$ (8,9,10).

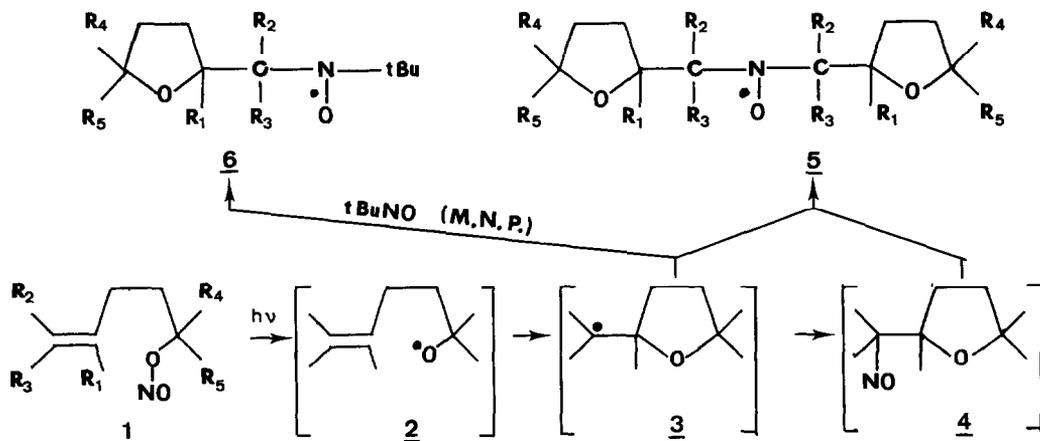


Figure 1

TABLEAU I - Constantes de couplage (en Oersted) des nitroxydes 5 et 6

						nitroxydes <u>5</u>			nitroxydes <u>6</u>				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	θ	a _N	a _H (R ₂)	a _H (R ₃)	θ	a _N	a _H (R ₂)	a _H (R ₃)
(a)	H	H	H	H	H	30°C	13,5	9,5	7,5	-20°C	14,0	10,2	6,0
(b)	H	H	H	Me	H	-	13,2	9,6	7,0	-	14,0	10,0	6,0
(c)	H	H	H	Me	Me	-	13,5	9,0	7,0	-	14,0	10,5	6,0
(d)	H	H	H	Me	nBu	-	13,7	9,2	7,0				
(e)	H	Me	Me	Me	H	5°C	14	-	-				
(f)	H	Me	Me	Me	H					-40°C		8,7	5,0

Cette deuxième possibilité, qui vérifie plus complètement le schéma réactionnel proposé dans la figure 1, a été confirmée par l'étude R.P.E. de la photolyse de 1 en présence de méthyl-2 nitroso-2 propane (M.N.P.). On observe en effet dans ce cas des signaux dus aux nitroxydes 6 résultant de l'addition du radical carboné 3 sur le (M.N.P.) les caractéristiques des radicaux 6 sont rassemblées dans le Tableau I (solvant : n-heptane). La mise en évidence des nitroxydes 6 permet également de rejeter la formation des dérivés nitroso 4 par une réaction totalement en cage (11), ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors de la réaction de Barton(12)

D'autre part, en irradiant le nitrite de n-octyle en solution dans le benzène, nous avons mis en évidence l'intermédiaire nitroso de la réaction de Barton par identification du radical

dialcoylnitroxyde correspondant ($a_N=13,5$, $a_H(2H)=11,2$). Dans le cas du nitrite ld ($R_5=nBu$) où la réaction d'addition intramoléculaire et la réaction de Barton sont également probables nous obtenons exclusivement le nitroxyde du type 5, ce qui confirme bien le caractère préférentiel de la réaction d'addition (3).

L'étude expérimentale de la cyclisation des nitrites δ -éthyléniques avait montré une grande sélectivité lors de l'étape de cyclisation du radical 2 en radical cyclique à 5 chaînons 3 plutôt qu'à 6 chaînons 7 (3). L'étude des nitroxydes formés, a permis de nuancer ce caractère très sélectif de la réaction de cyclisation. En effet, dans tous les cas où $R_1=H$ on observe effectivement dans le domaine de températures étudié ($-100^\circ C$ à $+40^\circ C$) la formation de nitroxydes 5 à l'exclusion des nitroxydes 9 pourtant plus stables (6) qui auraient pu provenir de la séquence 2 + 7 + 8 et 7 + 8 + 9 (fig. 2).

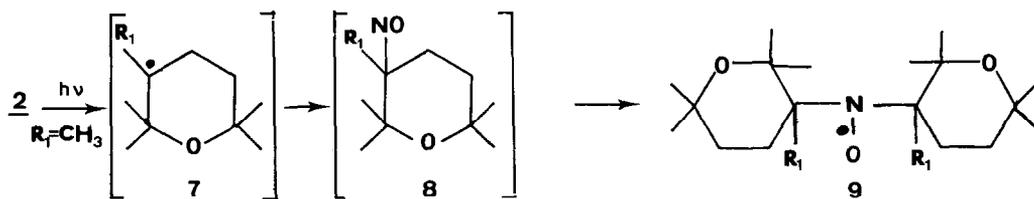


Figure 2

Par contre le nitrite lf ($R_1=CH_3$) irradié dans le n-heptane à $+30^\circ C$ fournit pendant l'irradiation un spectrogramme complexe dû aux nitroxydes 5f et 9f. Après l'irradiation seul subsiste le signal du radical plus stable 9f (triplet $a_N=14$ présentant une structure fine caractéristique, due aux protons cyclaniques). Toutefois lorsque la photolyse est effectuée à $-40^\circ C$ en présence de M.N.P. on observe le nitroxyde 6f (Tableau I) dérivant de 3f à l'exclusion du nitroxyde dérivant de 7f.

Enfin, l'étude par R.P.E. de la photolyse des nitrites ϵ -éthyléniques $CH_2=CH-CH_2-X-(CH_2)_2-ONO$ ($X=CH_2, O$) a également confirmé les résultats expérimentaux antérieurs (3), montrant l'impossibilité d'addition intramoléculaire, mais n'a pas permis de mettre en évidence une évolution suivant la réaction de Barton, pourtant favorable dans ce cas. Les signaux obtenus sont complexes, on y distingue en particulier les signaux de radicaux acyle-alcoyle nitroxydes provenant de l'évolution des radicaux alcoxy vers une réaction de β -scission, mais aucun signal de radical dialcoyl nitroxyde dû à une cyclisation n'a pu être décelé. Les radicaux δ et ϵ -éthyléniques ont des comportements très analogues en série carbonée (13), aminée (14) ou thiy-

le (15) ; nous recherchons actuellement l'origine du comportement très différent observé en série alcoxy, qui pourrait être dû à la formation d'un complexe de transfert de charge évoluant vers des produits de décomposition (4) et non vers des produits d'addition. L'examen des modèles moléculaires montre qu'un tel complexe est favorisé par un bon recouvrement des orbitales intéressées dans le cas d'un radical ε -éthylénique.

REFERENCES

1. J.-M. Surzur, P. Cozzone et M.P. Bertrand - Compt. Rend. Ac. Sc. Paris, C, 1968, 267, 908.
 2. R.D. Rieke et N.A. Moore - Tetrahedron Letters, 1969, 2035.
 3. J.-M. Surzur, M.P. Bertrand et R. Nougier - Tetrahedron Letters, 1969, 4197.
 - 4a. C. Walling, L. Heaton et D.D. Tanner - J. Amer. chem. Soc., 1965, 87, 1715.
b. C. Walling et W. Thaler - J. Amer. chem. Soc., 1961, 83, 3877.
c. V.L. Heasley, C.L. Frye, G.E. Heasley, K.A. Martin, D.A. Redfield et P.S. Wilday - Tetrahedron Letters, 1970, 1573.
 5. C. Walling - Bull. Soc. chim., 1968, 1609 et réf. citées.
 6. P. Tordo, M.P. Bertrand et J.-M. Surzur - Tetrahedron Letters, 1970, 1799.
 7. A.R. Forrester, J.M. Hay et R.M. Thomson - Organic Chemistry of stable free radicals, Ac. Press, 1968, chap. 5.
 8. A. Mackor - Thèse, Université d'Amsterdam, 1968.
 9. A. Mackor, Th. A.J.W. Wajer, Th. J. de Boer, J.D.W. Van Woorst - Tetrahedron Letters, 1966, 2115.
 10. G.R. Chalfont, M.J. Perkins, A. Horsfield - J. Amer. chem. Soc., 1968, 90, 7141.
 11. F.D. Greene, M.A. Berwick et J.C. Stowell - J. Amer. chem. Soc., 1970, 92, 867.
 12. M. Akhtar, D.H.R. Barton et P.G. Semmes - J. Amer. chem. Soc., 1965, 87, 4601.
 13. M. Julia, J.-M. Surzur et L. Katz - Bull. Soc. chim., 1964, 1109.
 14. L. Stella - Thèse, Marseille, 1968.
 15. J.-M. Surzur, M.P. Crozet et C. Dupuy - Compt. Rend. Ac. Sc. Paris, C, 1967, 264, 610.
-