

CORRELATIONS STRUCTURE-REACTIVITE DANS L'ISOMERISATION
RADICALAIRE DE DIOXOLANNES D'ALDEHYDES

M. CAZAUX, B. MAILLARD et R. LALANDE

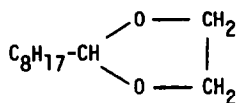
Université de Bordeaux I, Chimie Appliquée,
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 33 - TALENCE, FRANCE.

(Received in France 26 February 1972; received in UK for publication 3 March 1972)

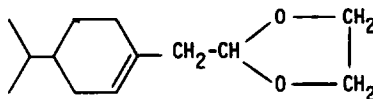
Il est bien connu (1) que les hétérocycles oxygénés conduisent, par arrachement d'hydrogène au carbone en α de l'oxygène, à des radicaux libres qui peuvent être le siège de scissions en β : le résultat brut de la décomposition d'un peroxyde au sein d'un tel composé consiste donc en la transformation partielle de l'hétérocycle en un isomère non cyclique, à double liaison C=O.

C'est ainsi que nous avons montré (2) que, lors de l'addition radicalaire du dioxolanne-1,3 à l'octène-1, le nonanoate d'éthyle obtenu se forme aux dépens de l'octyl-2 dioxolanne, 1, par isomérisation radicalaire.

Or, reprenant cette réaction en remplaçant l'octène-1 par le β -pinène, nous avons constaté (3) qu'il ne se formait pratiquement pas d'ester d'éthyle ; de plus, le dioxolanne 2 résultant de l'addition du radical libre créé sur le carbone 2 de l'hétérocycle, soumis à l'action des radicaux t-butoxy, ne subit qu'une très faible isomérisation (2 %) en ester d'éthyle ; dans les mêmes conditions, l'octyl-2 dioxolanne 1 donne 54 % d'ester isomère.



1



2

La stabilité du cycle dioxolannique observée dans 2 peut s'expliquer par la présence d'atomes d'hydrogène allyliques. En effet, ces atomes sont connus pour être très sensibles à l'attaque radicalaire (4). Le radical allylique ainsi formé, peu apte à effectuer le transfert de chaîne, aurait alors tendance à subir une réaction de couplage ; un tel comportement a déjà été observé dans le cas du p-menthène-1 (5).

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié le comportement, dans les mêmes conditions, de divers dioxolannes d'aldéhydes, afin de comparer l'évolution des hétérocycles, en fonction de la structure du groupement porté par le carbone 2.

Le tableau I donne les résultats obtenus par chromatographie en phase vapeur, par comparaison à des mélanges de référence. On a fait figurer le pourcentage d'ester formé, après traitement de l'hétérocycle par le peroxyde de di-t-butyle (rapport molaire 1/10, 4 heures à 160°).

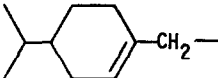
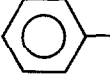
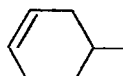
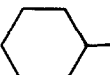
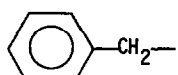
| Dioxolanne | R | Ester % | Dioxolanne | R | Ester % |
|------------|--|---------|------------|---|---------|
| <u>1</u> | $C_8H_{17}-$ | 54 | <u>2</u> |  | 2 |
| <u>3</u> |  | 50 | <u>4</u> |  | 4 |
| <u>5</u> |  | 40 | <u>6</u> |  | 8 |

Tableau I. Action des radicaux t-BuO \cdot sur 

On constate que les dioxolannes 1, 3, 5, qui ne possèdent pas d'atome d'hydrogène labile ailleurs que sur l'hétérocycle, s'isomérisent beaucoup plus que les dioxolannes 2, 4 et 6 ; dans ces derniers, le groupement hydrocarboné porté par le carbone 2 comporte des atomes d'hydrogène allyliques ou benzyliques.

Il semble donc bien que la présence de sites réactifs envers la capture d'atome d'hydrogène détourne, dans le cas des dioxolannes 2, 4 et 6, les radicaux t-butoxy de l'attaque sur l'hydrogène porté par le carbone 2 ; par contre cette dernière s'effectue aisément dans les dioxolannes 1, 3 et 5.

Pour apporter une justification supplémentaire à notre interprétation, nous avons voulu voir si cet effet de protection, intramoléculaire dans 2, 4 et 6, pouvait s'observer aussi sur les hétérocycles isomérisables 1, 3 et 5, quand on opère en présence d'un composé possédant des atomes d'hydrogène allyliques. Pour ce faire, nous avons choisi d'isomériser le phényl-2 et le cyclohexyl-2 dioxolanne, 3 et 5, en présence de quantités variables d'octène-1 et de cyclohexène.

Sur la figure I, nous avons porté le taux d'isomérisation observé, en fonction du rapport nombre d'hydrogènes allyliques/nombre d'hydrogènes en 2 dans le phényl-2 dioxolanne (il s'agit du rapport molaire alcène/dioxolanne, corrigé de façon à tenir compte du facteur statistique, le cyclohexène possédant quatre atomes d'hydrogène allyliques, et l'octène, deux seulement). Cette représentation permet de comparer l'efficacité d'un atome d'hydrogène allylique du cyclohexène et de l'octène-1.

La figure II est relative au cyclohexyl-2 dioxolanne.

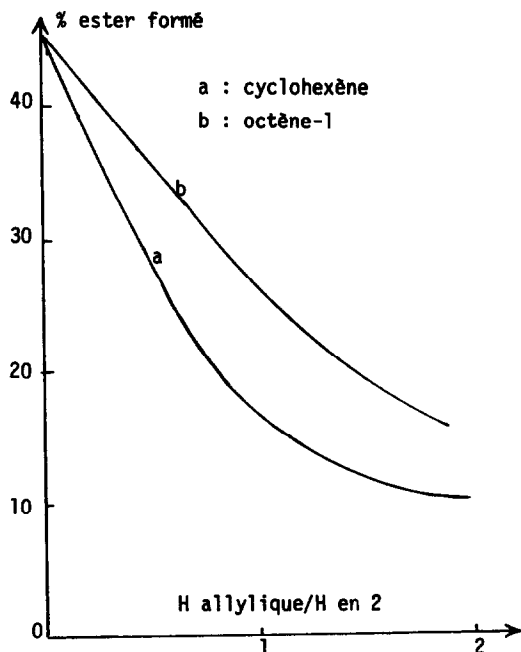


Figure I : Phényl-2 dioxolanne-1,3

(Rapport molaire
peroxyde/dioxolanne : 1/20)

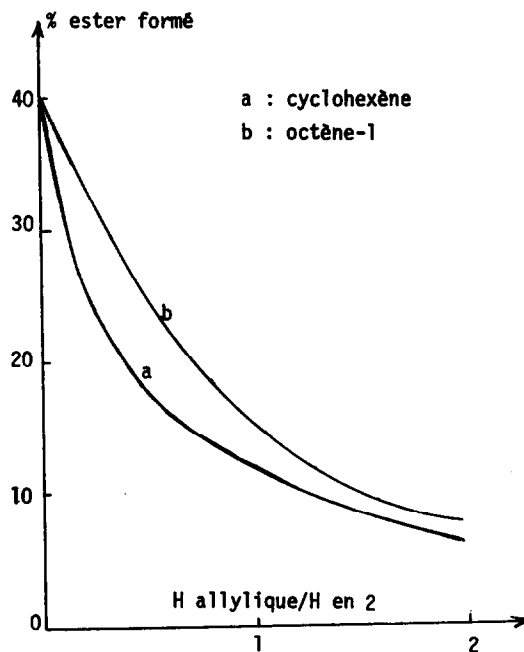


Figure II : Cyclohexyl-2 dioxolanne-1,3

(Rapport molaire
peroxyde/dioxolanne : 1/10)

On constate bien, dans les deux cas, une diminution de l'isomérisation, c'est à dire une protection plus importante, quand on fait croître le nombre d'atomes d'hydrogène allyliques. On voit, de plus, qu'un hydrogène allylique de cyclohexène est plus efficace qu'un atome d'hydrogène allylique d'octène-1.

Signalons enfin que l'isomérisation d'un mélange équimoléculaire de cyclohexène et de cyclohexyl-2 dioxolanne-1,3 donne le même pourcentage d'ester (3%) que celle du (cyclohexène-3 yl-1)-2 dioxolanne-1,3 : on montre ainsi l'équivalence des compétitions respectivement inter et intramoléculaires.

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).
E.S. HUYSER and Z. GARCIA, Ibid., 29, 286 (1960).
- (2) R. LALANDE, B. MAILLARD et M. CAZAUX, Tetrahedron Letters, 745 (1969).
- (3) Résultats à paraître.
- (4) E.S. HUYSER, J. Org. Chem., 26, 3261 (1961).
M. CAZAUX, G. BOURGEOIS et R. LALANDE, Tetrahedron Letters, 3703 (1969).
- (5) J. DUFOIR, Thèse de Spécialité, Bordeaux (1968).