

MISE EN EVIDENCE PAR R.P.E. DE L'ADDITION DU RADICAL AMIDO SUR LES OLEFINES

Elio Flesia, André Croatto, Paul Tordo et Jean-Marie Surzur

Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 126 - Université de Provence
(Centre St Jérôme) - 13 MARSEILLE (13ème)

(Received in France 5 January 1972; received in UK for publication 10 January 1972)

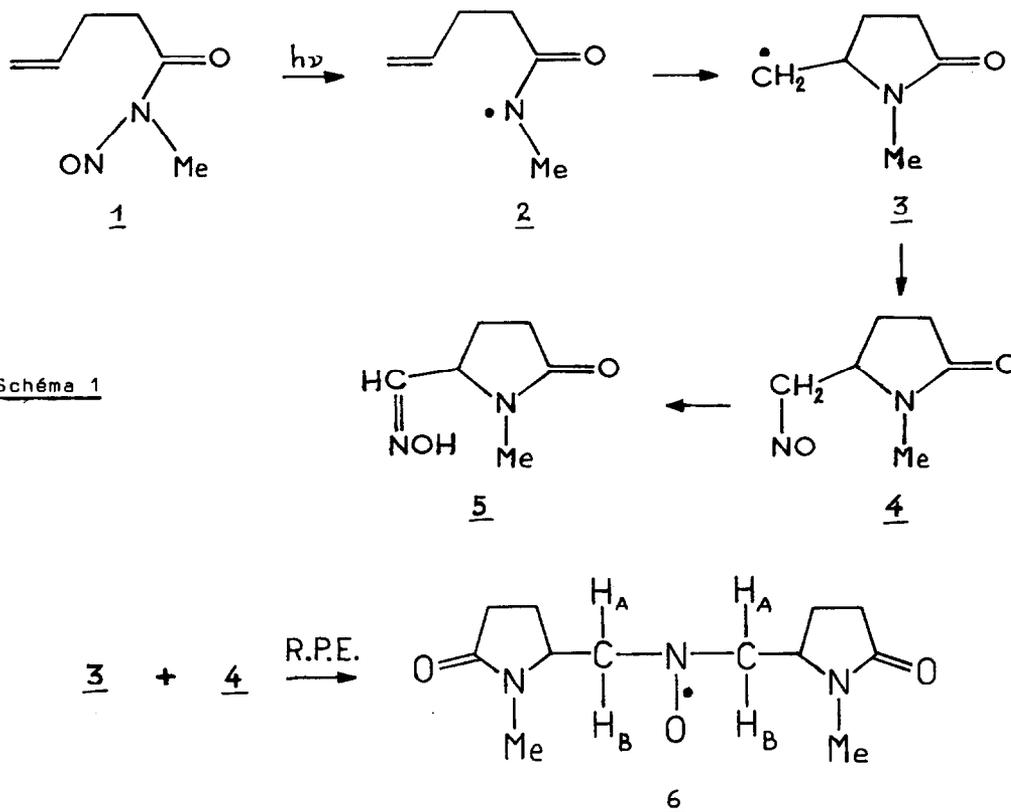
La photolyse des amides $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-\overset{\overset{X}{|}}{N}-R'$ (X = Hal, NO) conduit à d'intéres-

santes réactions de transposition intramoléculaires qui ont fait l'objet d'une revue récente (1). Ces réactions s'interprètent facilement par un mécanisme radicalaire faisant intervenir la formation initiale de radicaux amido $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-\overset{\overset{\cdot}{|}}{N}-R'$. Il n'existe pourtant pas à notre connaissance d'étude de résonance paramagnétique électronique permettant de confirmer ce mécanisme. De plus la photolyse des N-halocarboxamides en présence d'oléfines ne conduit pas aux produits qui auraient pu résulter de l'addition intermoléculaire de radicaux carboxamido (1).

Nous décrivons ici les résultats préliminaires obtenus lors de la photolyse de N-nitroso pentène-4 yl amides. La nature des produits obtenus et des radicaux nitroxydes observés, vérifient l'hypothèse de la formation de radicaux amido et de leur évolution par addition intramoléculaire sélective sur la double liaison éthylénique (Schéma 1). Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus précédemment, sur des modèles analogues qui ont montré que les radicaux aminés neutres (2) et alcoxy (3,4) peuvent donner lieu à des réactions d'addition intramoléculaire alors que les réactions d'addition intermoléculaire ne sont pas non plus observées.

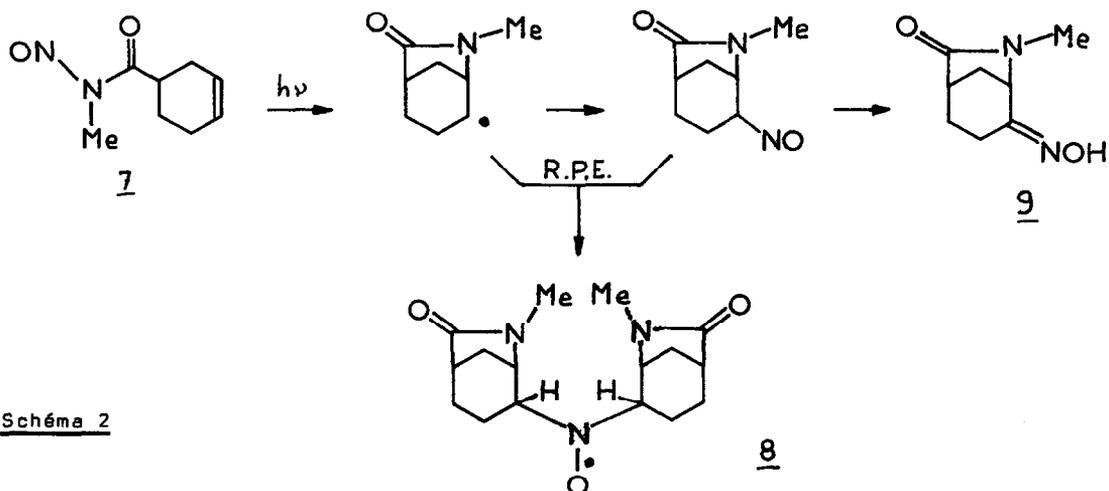
La N-méthyl pentène-4 yl amide traitée par le tétroxyde d'azote selon White (5) conduit au dérivé 1 qui n'est pas purifié. Ce dernier en solution dans le benzène est soumis à l'irradiation externe d'une lampe moyenne pression Hanau Q 81 jusqu'à disparition des bandes d'absorption électronique caractéristiques du groupement N-NO. On obtient ainsi (45% sur l'amide de départ) l'oximino lactame 5 sous forme prédominante anti (F = 108° (CHCl₃), IR = 3 200, 1 080, 1 660, 960, 910 cm⁻¹, R.M.N. δ = 9,9 ppm (1H,s) 7,4 (1H,d) 4,3 (1H,m) 2,9 (3H,s), 1,9-2,7 (4H,m). Les résultats de cette étude expérimentale préliminaire, joints à ceux obtenus par Chow en série bicyclique (6) sont en parfait accord avec le mécanisme radicalaire représenté sur le schéma 1 en raison en particulier de la formation exclusive du cycle à 5 chaînons, résultat maintenant

classique des réactions d'addition radicalaires intramoléculaires irréversibles (2,3 et réf. citées).



Nous avons d'autre part, effectué la photolyse de 1 en solution dans le toluène à -20°C , in situ dans la cavité d'un appareil de R.P.E. (Varian E₃, lampe Philips SP 500 watts). L'allure du spectre obtenu s'accorde parfaitement avec la structure du radical nitroxyde 6. Les protons H_A et H_B du groupement méthylénique ne sont pas équivalents en raison des carbones asymétriques voisins (4a). On obtient un spectrogramme théorique analogue au spectrogramme expérimental en utilisant les constantes de couplage suivantes : $a_{\text{N}} = 13 \text{ Oe}$, $a_{\text{H}} = 9,6 \text{ Oe}$ (2H) et $a_{\text{H}} = 8,9 \text{ Oe}$ (2H). (figure 1). L'obtention d'un tel radical est en parfait accord avec le schéma réactionnel proposé : une fraction des radicaux intermédiaires 3 peut réagir sur le dérivé nitroso 4 pour donner le radical nitroxyde 6. Une interprétation analogue a été proposée pour rendre compte des radicaux nitroxydes observés lors de la photolyse de nitrites éthyléniques (4b).

Chow (6) a également montré que la photolyse de la N-nitroso amide 7 conduisait essentiellement à une oximino lactame 9 dont la formation pouvait être interprétée comme précédemment (schéma 2)



Nous avons pu effectivement confirmer cette interprétation par R.P.E. La photolyse de 7 conduit en effet à un radical nitroxyde qui serait formé par un mécanisme identique au précédent et auquel nous attribuons la structure 8 sur la base du spectrogramme obtenu (triplet de triplet $a_N = 13,1$ Gs, $a_H = 8,2$ Gs (2H)).

Remerciements : Nous remercions le Dr Lucien Stella pour ses nombreuses suggestions au cours de ce travail.

Références :

- (1) R.S. Neale -Synthesis 1971, 7 et ref. citées.
- (2) J.M. Surzur, L. Stella et P. Tordo - Tetrahedron letters 1970, 3107
- (3) J.M. Surzur, M.P. Bertrand et R. Nougier - Tetrahedron letters 1969, 4197
- (4) (a) P. Tordo, M.P. Bertrand et J.M. Surzur - Tetrahedron letters 1970, 1799
(b) P. Tordo, M.P. Bertrand et J.M. Surzur - Tetrahedron letters 1970, 3399
- (5) E.M. White, J.Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 6008
- (6) Y.L. Chow, R.E. Perry, J.N.S. Tam, et T. Tezuka et ref. citées : note soumise aux Tetrahedron letters conjointement avec la présente note.

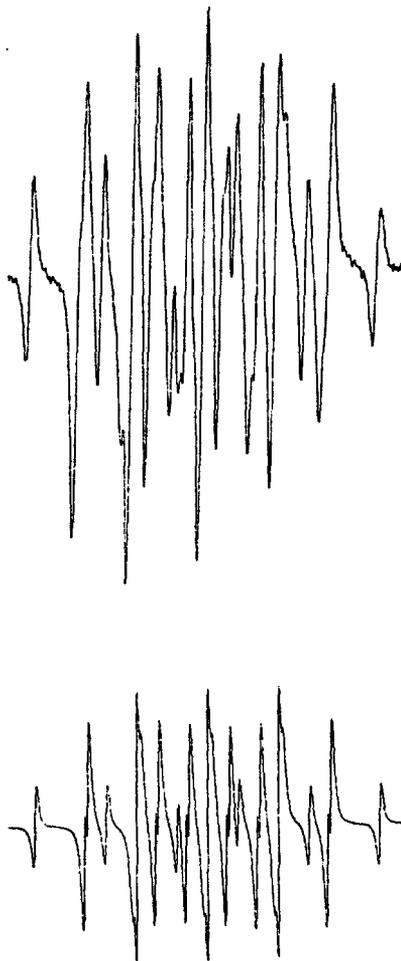


Figure 1

Spectrogrammes expérimental (figure supérieure) et simulé
(figure inférieure) du nitroxyde 6