

REACTIONS DE TRANSFERT HOMOLYTIQUE INTRAMOLECULAIRE D'HYDROGENE EN SERIE ALIPHATIQUE :
EFFET DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE.

J. Y. NEDELEC et D. LEFORT

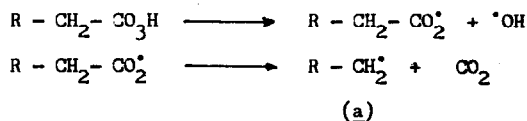
C.N.R.S. - Groupe de Recherche N° 12 - 2, rue Henri Dunant - 94 THIAIS

(Received in France 7 November 1972; received in UK for publication 9 November 1972)

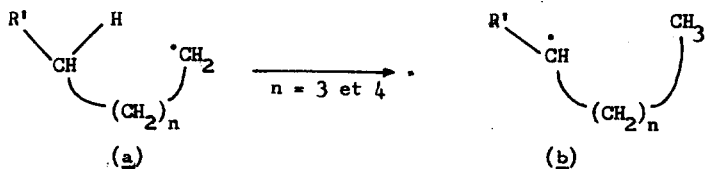
Les réactions d'isomérisation de radicaux libres par transfert intramoléculaire d'hydrogène interviennent dans de nombreuses réactions procédant selon un mécanisme radicalaire en chaîne (1). Ces réactions ont été particulièrement bien étudiées dans les cas où l'hydrogène est transféré d'un atome de carbone sur un hétéroatome, l'azote (2) ou l'oxygène (3).

Par la décarboxylation thermique de peracides aliphatiques à longue chaîne, nous avons pu étudier les caractéristiques des réactions de transfert homolytique intramoléculaire de carbone à carbone (4).

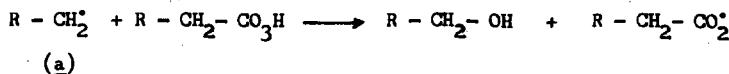
Nous avons ainsi montré que, quand les conditions réactionnelles s'y prêtent (milieu dilué, température élevée), le radical alkyle primaire (a), produit par décarboxylation de peracides aliphatiques,



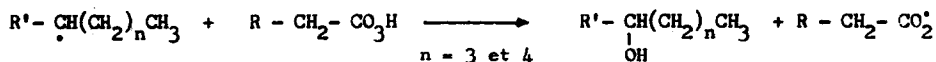
s'isomérisé en radical secondaire (b) par transfert intramoléculaire d'hydrogène 1,5 ou 1,6



Ces transferts sont mis en évidence par l'identification dans le mélange réactionnel, à côté de l'alcool primaire provenant de la réaction



de deux alcools secondaires, portant le groupement hydroxyle en position 5 ou 6, formés par réaction des radicaux secondaires (b) avec le peracide



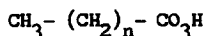
Le transfert 1,5 est environ trois fois plus important que le transfert 1,6 et les alcools secondaires en 5 et 6 peuvent représenter jusqu'à 60 % de la totalité des alcools obtenus (primaire + secondaires).

L'importance des transferts intramoléculaires d'hydrogène peut se comprendre par la tendance qu'ont les chaînes aliphatiques à adopter, en solution, des conformations repliées.

Cette hypothèse a, en effet, permis d'expliquer les processus biosynthétiques de composés stéroïdiques et terpéniques (5) et également de rendre compte des variations de réactivité de composés en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique (6)(7).

Nous avons ainsi recherché si, du fait de ce repliement, la longueur de la chaîne hydrocarbonée du radical alkyle primaire pouvait avoir une influence sur les réactions de transfert intramoléculaire d'hydrogène.

Nous avons donc étudié la composition en alcools du mélange obtenu par décarboxylation d'une série de peracides aliphatiques,



de $n = 6$ (peracide octanoïque) à $n = 12$ (peracide tétradécanoïque)

On constate (tableau) que le rapport alcools secondaires/alcool primaire diminue avec la longueur de la chaîne.

Tableau

Rapport alcools secondaires/alcool primaire (A.S./A.P.) en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique - (T^{re} 125°; Conc. 0,05 M/l)

RADICAL	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
A.S./A.P.	0,90	0,78	0,60	0,44	0,45	0,48	0,50

Ce phénomène peut être expliqué par le repliement de la chaîne en pseudo-cycles accolés, à six éléments. On peut en effet, penser qu'à partir d'un certain nombre de carbones, le groupement terminal (méthyle ou éthyle) vient gêner la formation de l'état de transition cyclique du transfert d'hydrogène. D'après les résultats, cet effet stérique se manifeste

particulièrement à partir du radical C_{10} pour lequel le transfert 1,5 peut être gêné par le groupement éthyle terminal (figure 1) et le transfert 1,6 par le groupement méthyle (figure 2).

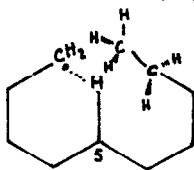


figure 1

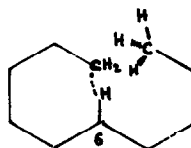


figure 2

L'effet semble ensuite constant pour les chaînes aliphatiques supérieures à C_{10} . Mais, par ailleurs, dans les produits de décomposition des peracides tri et tétradécanoïques (radicaux alkyles primaires C_{12}^{\bullet} et C_{13}^{\bullet}) nous avons identifié, à côté des alcools en position 5 et 6, deux autres alcools, présents en petites quantités (3 à 4 % de la fraction alcools secondaires), qui sont pour le radical C_{12}^{\bullet} , les dodécanols 2 et 3, pour le radical C_{13}^{\bullet} , les tridécanols 3 et 4 (10). L'explication la plus probable pour la formation de ces alcools c'est celle d'un transfert d'hydrogène à longue distance, transfert 1,10 (dodécanol-3 et tridécanol-4), transfert 1,11 (dodécanol-4 et tridécanol-3). On peut voir, en effet, que si la molécule adopte des conformations pseudocycliques (figures 3 et 4), les hydrogènes en position 10 et 11 sont voisins du centre radicalaire et peuvent donc être transférés.

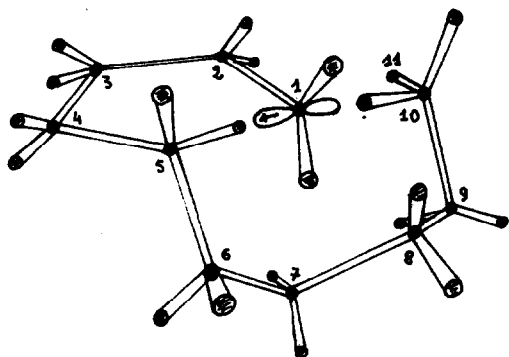


figure 3

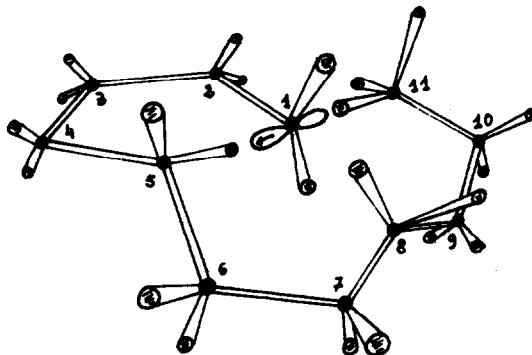


figure 4

S'il s'agissait de transferts intramoléculeaires ou de transferts à courte distance (1,2; 1,3; 1,4) on observerait la présence de ces alcools quelle que soit la longueur de la chaîne. Il ne peut non plus s'agir de deux transferts successifs sur la même chaîne car, dans ce cas, pour un radical alkyle à 12 carbones, on devrait trouver principalement du dodécanol-4, résultat de deux transferts successifs 1,5 dont on a vu la prépondérance sur le transfert 1,6

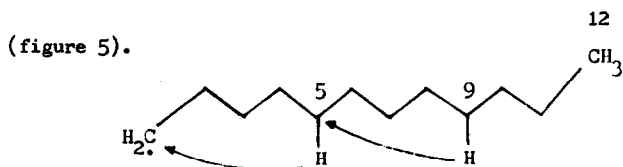


figure 5

Des transferts successifs à longue distance ont déjà été mis en évidence soit au cours de processus photochimiques concernant des molécules dont une partie est rigide (8) soit en phase gazeuse par spectrométrie de masse sur des composés aliphatiques bifonctionnels (9). Mais, à notre connaissance, pour des réactions en solution, il n'y avait pas jusqu'ici d'exemples de transferts intramoléculaires d'hydrogène de carbone à carbone, à longue distance, sur des chaînes aliphatiques.

- (1). K. HEUSLER et J. KALVODA, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 1964, 3, 525
- (2). (a) E. J. COREY et W.R. HERTLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, 1657; (b) A.L.J. BECWITH et J.E. GODRICH, *Austral. J. Chem.*, 1965, 18, 747
- (3). (a) D.H.R. BARTON, J.M. BEATON, L.E. GELLER et M.M. PICHET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, 2670; (b) C. WALLING et A. PADWA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 1597
- (4). J.Y. NEDELEC, M. GRUSELLE et D. LEFORT, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1971, 273, 1549
- (5). (a) A. TODD, *Perspectives in Organic Chemistry*, Interscience publishers, 1956, p. 297-310
(b) K.W. BENTLEY, *Elucidation of structures by physical and chemical methods*, Interscience publishers, 1963, Vol. XI, p. 425
- (6). (a) J.F.J. DIPPY, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1223 (b) M.S. NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4783
- (7). J. J. DELPUECH, *Bull. Soc. Chim.* (a) 1966, 1616; (b) 1966, 1631
- (8). R. BRESLOW, J.A. DALE, P. KALICKY, S.Y. LIU et W.N. WASHBURN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94 : 9, 3276
- (9). M. GREFF, *Thèse, Strasbourg*, 1971
- (10). Ces alcools ont été identifiés par spectrométrie de masse et C.P.G.