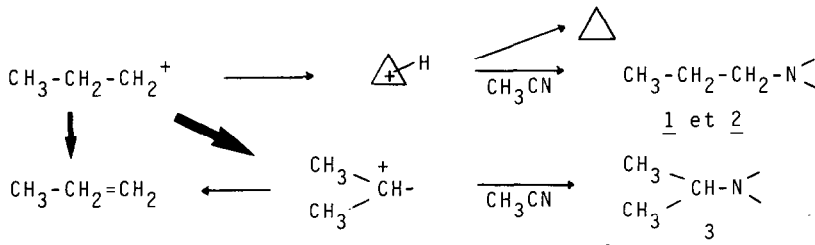


Deux résultats essentiels sont à souligner :

1/ l'obtention de produits d'addition du cation primaire sur le solvant (produits 1 et 2). Dans le cas général, les carbocations primaires formés par oxydation anodique de carboxylates dans l'acétonitrile subissent la réaction d'élimination très rapidement et de ce fait ne s'additionnent pas sur le solvant (8) ;

2/ la répartition du deutérium sur les carbones 2 et 3 des produits n-propyle est exceptionnellement importante (voisine de 80 %).

En accord avec les études antérieures (1), l'obtention de cyclopropane et la migration du deutérium peuvent s'interpréter par la formation d'un cyclopropane protoné. Nous pensons donc que le cation n-propyle obtenu par électrooxydation évolue selon les processus suivants :



La formation des produits 1 et 2 est rendue possible par la stabilisation du cation n-propyle en cyclopropane protoné qui seul donne naissance aux produits primaires. La répartition du deutérium est donc significative du comportement de cet intermédiaire puisque, contrairement aux réactions de solvolysse et de désamination nitreuse (1, 2, 3), il n'y a ni addition sur le carbocation n-propyle non stabilisé, ni réaction du type S_N2 .

L'absence de solvatation de l'anion carboxylate par l'acétonitrile et de toute intervention covalente au moment de la formation du carbocation a) favorise la formation de cyclopropane protoné, b) rend la répartition du deutérium dans cet intermédiaire plus rapide que sa capture par le solvant.

L'ensemble de ces phénomènes est caractéristique du comportement des cations n-propyle et cyclopropane protonés libres.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - C.J. COLLINS, Chem. Rev., 1969, 69, 543.
- 2 - C.C. LEE et J.E. KRUGER, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3986.
- 3 - C.C. LEE, S. VASSIE et E.C.F. KO, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 8931.
- 4 - J.T. KEATING et P.S. SKELL, "Carbonium ions", Vol. II, Wiley Interscience, 1970, p. 577.
- 5 - Electrolyse avec une anode de Pt d'une solution d'acide butyrique 0,1M en présence de KOH 0,04M dans CH_3CN , 3 % H_2O .
- 6 - J.H.P. UTLEY, "Technique of electroorganic synthesis", Part. I, Wiley Interscience, 1974, p. 838.
- 7 - J.M. KORNPBST, A. LAURENT et E. LAURENT, Bull. Soc. chim., 1968, 3657.
- 8 - G. BODENNEC, A. LAURENT et E. LAURENT, Bull. Soc. chim., 1971, 1691.