

MISE EN ÉVIDENCE D'UN CYCLOPROPANE PROTONÉ :
OXYDATION ANODIQUE DE L'ACIDE n-BUTYRIQUE

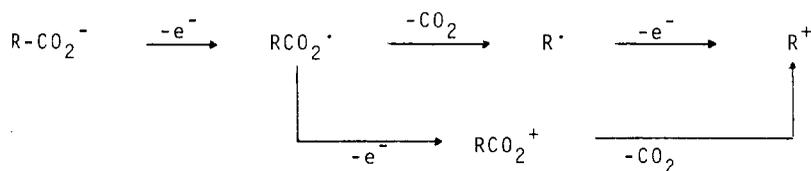
par E. LAURENT et M. THOMALLA

Département de Chimie Organique, Laboratoire de Chimie Organique III,
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE

(Received in France 19 August 1975; received in UK for publication 27 October 1975)

Les études de désamination nitreuse (1, 2) ou de solvolyse (3) sur les systèmes propyl -1 marqués avec un isotope ont mis en évidence la formation de cyclopropane protoné (1). Cependant, la répartition isotopique reste faible (comprise entre 4 et 25 % - (2, 3)).

L'importance du réarrangement d'un cation dépend de sa solvation au moment de sa formation (4). C'est pourquoi nous avons étudié le comportement du cation n-propyle engendré par oxydation anodique de l'anion butyrate-2,2,d₂ (5). Les électrooxydations des ions carboxylates sont connues pour donner des carbocations "libres" suivant l'une des deux voies ci-dessous (6) :



Les produits gazeux obtenus sont composés de 25 % de propane, 67 % de propène et 8 % de cyclopropane. Les produits d'addition sur le solvant (acétonitrile) se forment avec un rendement de 20 % et sont constitués principalement par des N-alkyl N-acétyl propionamides (7) sur lesquels nous avons étudié la répartition du deutérium (voir tableau).

Tableau

Electrolyse de l'ion butyrate-2,2,d₂ : répartition du deutérium dans les produits d'addition sur l'acétonitrile.

	$ \begin{array}{c} C_2H_5CD_2-N \begin{array}{l} \nearrow COCH_3 \\ \searrow COR \end{array} \\ \underline{1} \end{array} $	$ \begin{array}{c} C_2H_3D_2CH_2N \begin{array}{l} \nearrow COCH_3 \\ \searrow COR \end{array} \\ \underline{2} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \begin{array}{l} CH_3 \\ CHD_2 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow CH-N \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \nearrow COCH_3 \\ \searrow COR \end{array} \\ \underline{3} \end{array} $
%	4	16	80

Les pourcentages relatifs des produits 1, 2 et 3 sont déterminés par une étude RMN du proton sur le mélange de ces trois composés. L'étude RMN ¹³C du même mélange montre que dans le produit 2, le deutérium est localisé sur les carbones 2 et 3.

