

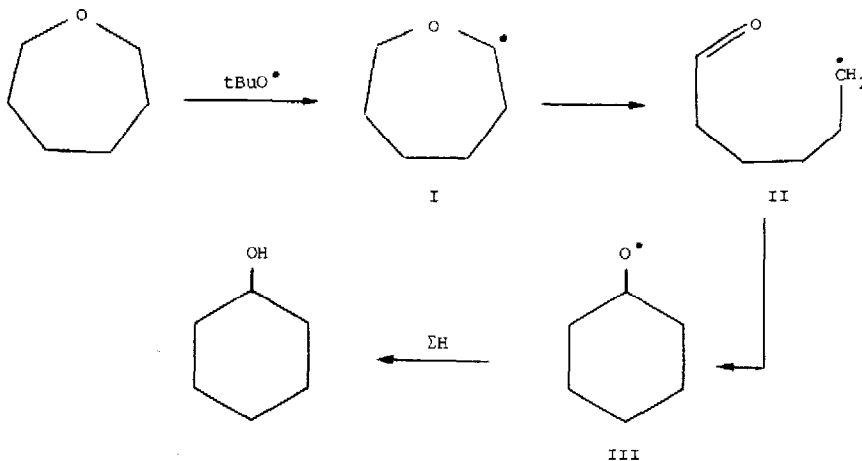
ISOMERISATION RADICALEIRE DE L'OXEPANNE .
UN NOUVEAU TYPE DE CYCLISATION HOMOLYTIQUE SUR UN CARBONYLE .

Mme F. FLIES, R. LALANDE et B. MAILLARD

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie,
Université de Bordeaux I - 33405 TALENCE, France .

(Received in France 24 November 1975; received in UK for publication 23 December 1975)

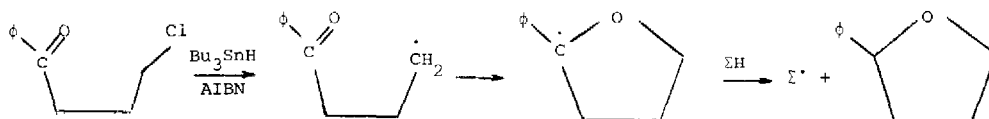
Les éthers cycliques à 3, 4, 5 et 6 chaînons ayant fait l'objet de nombreuses additions radicalaires (1)(2), nous nous sommes proposés d'étendre cette réaction à leur homologue supérieur. Au cours de la fixation homolytique de l'oxépanne à l'octène-1 (3), nous avons noté la formation de cyclohexanol et d'octylcyclohexanols. Afin de définir la provenance de ces composés et notamment du cyclohexanol, nous avons soumis l'oxépanne à l'action des radicaux t-butoxyles. Ainsi, après chauffage 4 h à 160°C d'une solution décimolaire de peroxyde de di-t-butyle dans l'oxépanne, on identifie le cyclohexanol (environ 8 % par dosage CPV) ; en l'absence de peroxyde, l'éther cyclique est récupéré inchangé. La formation de cyclohexanol peut s'expliquer par l'isomérisation radicalaire de l'oxépanne :



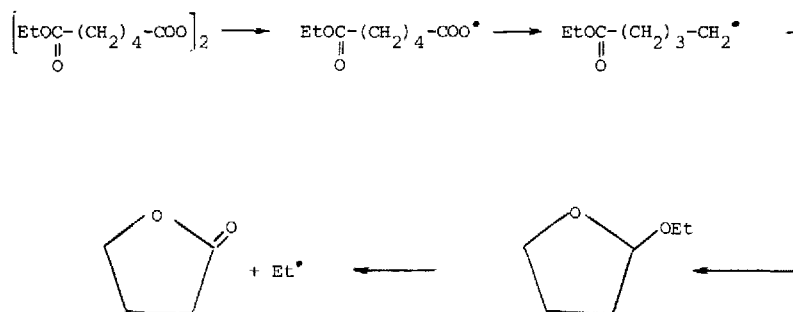
Il est en effet bien connu (1)(2) que les hétérocycles oxygénés conduisent par arrachement d'hydrogène au carbone en α de l'atome d'oxygène à des radicaux libres ; ces derniers peuvent s'isomériser par β -scission puis, par transfert, conduire à des composés carbonylés. Il a été montré par ailleurs que les radicaux alkyles s'additionnent aux composés carbonylés (4).

Nous n'avons pu mettre en évidence la présence d'hexanal susceptible de se former par transfert d'hydrogène à partir du radical II.

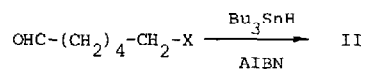
Un tel type d'addition intramoléculaire envisagé dans des cas particuliers (5) n'a, à notre connaissance, jamais été démontré ; le seul cas de cyclisation homolytique d'un radical alkyle sur un carbonyle décrit dans la littérature a été rapporté par KUIVILA et MENAPACE (6) lors de la réduction de la chlorobutyrophénone par l'hydruire de tributylétain :



Une réaction analogue a été effectuée par NIKISHIN et coll. dans le cas des esters (7) :



Afin de vérifier le mécanisme envisagé pour la formation de cyclohexanol nous avons créé le radical II à partir d'un aldéhyde ω -halogéné. Il est en effet connu que la réduction d'un dérivé halogéné par l'hydruire de tributylétain a lieu suivant un mécanisme radicalaire (6) :



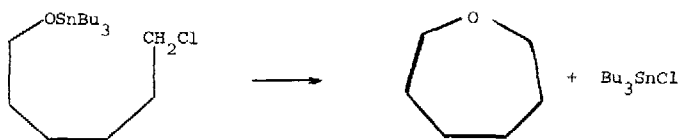
Cette réaction est effectuée en utilisant le même mode opératoire que KUIVILA et MENAPACE (6) à partir de solutions à $0,57 \text{ Ml}^{-1}$ de Bu_3SnH d'une part et de chloroaldéhyde d'autre part dans deux solvants plus ou moins bons donneurs d'hydrogène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Solvant	Pourcentage en poids		Rendement
	Hexanal + Hexanol	Cyclohexanol + Cyclohexanone	
Cyclohexane	60	40	40 %
Benzène	40	60	40 %

L'hexanal est obtenu par transfert du radical II avec le solvant ou Bu_3SnH . L'hexanol provient de la réduction par Bu_3SnH du chloroaldéhyde, avec deux intermédiaires possibles l'hexanal et le chlorohexanol selon que la réaction procède dans un premier temps sur l'une ou l'autre des deux fonctions (8).

La cyclohexanone est vraisemblablement due à la dismutation des radicaux III et sa proportion ne dépasse jamais 5 %.

Nous n'avons pas mis en évidence d'oxépane au cours de ces manipulations. La formation de ce dernier pourrait être due à une cyclisation du radical II en radical I ou à une réaction d'élimination :



semblable à celles décrites par DELMOND et coll. (9) mais effectuées à beaucoup plus haute température.

La nature du solvant a une certaine importance sur la composition du produit réactionnel ; la proportion de produits cycliques diminuant avec la qualité de bon donneur d'hydrogène du solvant, ceci est une preuve supplémentaire du mécanisme radicalaire de

formation du cyclohexanol.

En conclusion, l'isomérisation de l'oxépane en cyclohexanol initiée par les radicaux t-butoxyles procède par un mécanisme radicalaire dont la phase principale est l'addition d'un radical alkyle sur un carbonyle. Ce type nouveau de réaction est actuellement en voie d'être généralisé, le substituant situé sur le carbonyle ainsi que la taille du cycle pouvant se former ayant une importance prépondérante sur la facilité de cyclisation et son orientation.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. ELAD, *The chemistry of ether linkage*, Saul Patai editor, Interscience publishers, 353, (1967) et références citées.
- (2) R.J. GRITTER, *ibid.*, 425 et références citées.
- (3) R. LALANDE et B. MAILLARD, résultats non publiés.
- (4) - F.F. RUST, F.H. SEUBOLD et W.E. VAUGHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 4257 (1948).
- G. FULLER, F.F. RUST, *ibid.*, 80, 6148, (1958).
- W.C. BENTRUDE, K.R. DARNALL, *ibid.*, 90, 3588 (1968).
- K. MARUYAMA, N. TANIUCHI et S. OKA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 712, (1974).
- C. PAC, H. SAKURAI, K. SHIMA et Y. OGATA, *ibid.*, 48, 277 (1975).
- (5) - C. MEYSTRE, K. HEUSLER, J. KALVODA, P. WIELAND, G. ANNER et A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1317, (1962).
- K. HEUSLER, J. KALVODA, G. ANNER et A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 46, 352, (1963).
- H. SUGINOME, N. SATO, T. MASANUME, *Tetrahedron Letters*, 1557 (1967).
- H. SUGINOME, N. SATO, T. MASANUME, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 215, (1969).
- (6) L.W. MENAPACE, H.G. KUIVILA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3047 (1964).
- (7) G.I. NIKISHIN, E.K. STAROSTIN, B.A. GOLOVIN, A.V. KESSENIKH et A.V. IGNATENKO, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1842 (1972).
- (8) H.G. KUIVILA, *Advances in Organometallic chemistry*, vol. 1, Academic Press, 1, (1967).
- (9) B. DELMOND, J.C. POMMIER et J. VALADE, *J. Organometall. Chem.*, 50, 121, (1973).