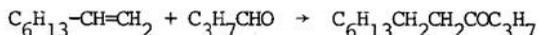


L'ADDITION D'UN ALDEHYDE SUR UNE OLEFINE EN PRESENCE DE SELS
D'ARGENT. II. EXTENSION A QUELQUES AUTRES SUBSTRATS INSATURES (1).

Georges CAUQUIS, Bernard SILLION* et Luc VERDET.

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique (ERA CNRS n° 675)
Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de
Grenoble, 85X 38041 Grenoble Cedex (France) et * Division de Synthèse
Organique, Centre d'Etudes et de Développements Industriels, Institut
Français du Pétrole, BP n° 3, 69390 Vernaison (France).

Nous avons établi récemment (1) que la présence d'un sel d'argent I permet de condenser le butyraldéhyde sur l'octène-1 selon le bilan réactionnel :



Nous avons admis que cette réaction procède par un mécanisme radicalaire en chaînes débutant par la formation du radical butyryle $C_3H_7CO^\bullet$ et montré que la nature de divers produits secondaires s'explique bien par cette hypothèse.

Dans le présent travail, nous montrons que cette réaction peut s'étendre à d'autres substrats éthyléniques et aussi acétyléniques à condition que leur liaison multiple soit appauvrie en électrons par des substituants convenables. Aux fins de comparaison, ces nouvelles condensations ont été réalisées avec des temps de chauffage égaux et sensiblement à la même température, celle de l'ébullition du butyraldéhyde qui se trouve toujours en grand excès (voir tableau).

En plus de leur intérêt synthétique (2), ces nouveaux résultats permettent de faire quelques remarques qui constituent le début d'une étude (3) destinée à expliquer, en particulier, deux faits déjà signalés, à savoir la faiblesse des rendements observés dans certaines conditions et la nécessité de temps de chauffage anormalement longs dans le cas de certains substrats.

Ainsi, les structures (4) des produits obtenus à partir d'oléfines disubstituées asymétriquement $R_1CH=CHR_2$ sont en accord avec notre hypothèse de mécanisme. Le radical $C_3H_7CO^\bullet$ se fixe en effet de telle façon que le radical intermédiaire $R_1\dot{C}H-CHR_2COC_3H_7$ ait pour groupe R_1 celui des deux substituants de la double liaison qui est le plus apte à le stabiliser selon l'échelle établie par HUANG (5). Cette échelle est également respectée dans le cas des substrats acétyléniques puisque ceux-ci conduisent à des produits portant deux restes butyryle vicinaux et non pas geminés, ce qui suppose que le radical intermédiaire de la seconde addition a la structure $ROCO\dot{C}(COC_3H_7)-CH(COC_3H_7)CO_2R$, plus stable que celle de son isomère $ROCOC(COC_3H_7)_2-\dot{C}HCO_2R$.

Par ailleurs, la comparaison des résultats décrits ici avec ceux qui ont été précédemment obtenus s'accorde bien avec l'hypothèse d'un mécanisme mettant en oeuvre le radical $C_3H_7CO^\bullet$. En effet, selon en particulier les travaux de MINISCI (6), un tel radical acyle doit avoir un caractère nucléophile. Or, ce sont bien les oléfines les plus pauvres en électrons qui fournissent les rendements en produits de condensation les plus élevés.

Il faut noter cependant que les effets électroniques des substituants de la liaison

TABLEAU : Addition du butyraldéhyde sur des composés insaturés en présence d'acétate d'argent (a)

$R_1-CH=CH-R_2$	Produit d'addition 1 : 1	Rdt % (b)	% ins. disparu
$CO_2C_2H_5$ <u>cis</u> $CO_2C_2H_5$	$C_2H_5OCO-CH_2CH(COC_3H_7)-CO_2C_2H_5$	81 (c)	100
$CO_2C_2H_5$ <u>trans</u> $CO_2C_2H_5$	$C_2H_5OCOCH_2CH(COC_3H_7)-CO_2C_2H_5$	65 (c)	100
CH_3 CO_2CH_3	$CH_3CH(COC_3H_7)CH_2-CO_2CH_3$	80 (c)	100
CH_3 $CO_2C_2H_5$	$CH_3CH(COC_3H_7)CH_2-CO_2C_2H_5$	70 (c)	100
H CO_2CH_3	$C_3H_7CO-CH_2CH_2CO_2CH_3$	10 (c)	100
H $CO_2C_2H_5$	$C_3H_7CO-CH_2CH_2CO_2C_2H_5$	10 (c)	100
H $COCH_3$	$C_3H_7CO-CH_2CH_2COCH_3$	6 (c)	100
H COC_2H_5	$C_3H_7CO-CH_2CH_2COC_2H_5$	6 (c)	100
H C_6H_5		0	30
H $pCH_3OC_6H_4$		0	35
$R_1-C\equiv C-R_2$	Produit d'addition 2 : 1	Rdt % (b)	% acétylénique disp.
CO_2CH_3 CO_2CH_3	$CH_3OCO CH(COC_3H_7)CH(COC_3H_7) CO_2CH_3$	54 (d)	100
$CO_2C_2H_5$ $CO_2C_2H_5$	$C_2H_5OCOCH(COC_3H_7)CH(COC_3H_7)CO_2C_2H_5$	25 (d)	100

(a) Rapport molaire aldéhyde/insaturé/acétate d'argent : 10/1/0,1. Conditions opératoires : chauffage à reflux pendant 24 heures sous argon.

(b) Rendements exprimés en pour cent molaire de produit d'addition par rapport à l'insaturé initial.

(c) Rendements mesurés par chromatographie en phase vapeur en utilisant un étalon interne.

(d) Rendements en produit isolé.

multiple ne sont pas seuls à avoir une influence sur le rendement puisque, par exemple, celui-ci est plus grand avec le maléate d'éthyle qu'avec le fumarate. Il faut sans doute voir là une conséquence de l'encombrement stérique plus élevé chez le dérivé trans. Les rendements modérés obtenus avec les substrats acétyléniques peuvent également s'expliquer par l'encombrement existant chez l'oléfine $ROCO(COC_3H_7)=CHCO_2R$ issue d'une première condensation. Il faut aussi noter que la condensation est en compétition avec la polymérisation de l'oléfine et la formation de télo-mères (3). Or, il a été montré que le fumarate d'éthyle se polymérise plus vite que son isomère (7). De même, l'absence de produits de condensation dans le cas des styrènes s'explique sans doute par leur facile polymérisation (8).

NOTES ET BIBLIOGRAPHIE

(1) La partie I est constituée par G. CAUQUIS, B. SILLION et L. VERDET, *Tetr. Letters*, 27 (1977).

(2) Seul le composé d'addition sur le crotonate de méthyle n'était pas connu. Les autres dérivés sont généralement obtenus par des réactions catalysées par les peroxydes. Voir, par exemple, T.M. PATRICK, *J. Org. Chem.*, **17**, 1009 et 1269 (1952) ; E.C. LADD, *U.S. patent* 2577133 (1951) et 2621212 (1952) ; R.H. WILEY et J.R. HARRELL, *J. Org. Chem.*, **25**, 903 (1960).

(3) Une étude plus complète de la réaction comportant diverses déterminations de caractère cinétique est à paraître.

(4) Tous les produits décrits ont fourni des analyses centésimales satisfaisantes et/ou possèdent des propriétés spectroscopiques (IR, RMN, SM) en accord avec les structures proposées.

(5) R.L. HUANG, *J. Chem. Soc.*, 1342 et 1749 (1956).

(6) T. CARONNA, G. FRONZA, F. MINISCI, O. PORTA et G.P. GARDINI, *J.C.S., Perkin II*, 1477 (1972).

(7) K. FUKUNISHI, Y. INOUE, Y. KISHIMOTO et F. MASHIO, *J. Org. Chem.*, **40**, 628 (1975).

(8) United States Rubber Co., *Brit. Patent* 634959 (1950).

(Received in France 10 October 1978)