

REACTIONS DE SUBSTITUTION HOMOLYTIQUE—II* ETUDE STEREOCHIMIQUE DE LA DECARBOXYLATION DES PERACIDES A STRUCTURE CYCLOHEXANIQUE†

M. GRUSELLE, M. TICHY‡
Groupe de Recherche No 12, CNRS
2, rue Henri Dunant, -94, Thiais

et

D. LEFORT

Institut de Chimie Organique et Biochimique, Académie des Sciences de Tchécoslovaquie, Prague

(Received in France 23 February 1972, Received in the UK for publication 27 March 1972)

Résumé—Divers peracides à structure cyclohexanique sont décarboxylés dans des solvants hydrocarbonés et conduisent à des alcools:



Pour un couple donné de deux peracides stéréoisomères on obtient toujours le même mélange cinétique des alcools *ax.* et *eq.* quel que soit l'isomère de départ. Une interprétation des résultats est donnée; le bilan stéréochimique montre que le carbone radicalaire cyclohexyle se comporte comme s'il était plan lors de la réaction de transfert (b).

LES réactions de substitution homolytiques¹ $R^\cdot + AB \rightarrow RA + B^\cdot$ représentent une classe importante des réactions radicalaires. Elles sont bien connues lorsque A est un atome monovalent (hydrogène ou halogènes). Le déroulement stéréochimique de cette réaction a suscité un certain nombre de travaux; lorsque les radicaux R^\cdot sont produits à partir d'une substance optiquement active, les produits RA sont généralement racémiques,² ce qui implique le passage par un radical où le carbone portant l'électron célibataire est hybridé sp_2 . Si R^\cdot est un radical cyclohexyle à conformation bloquée, les résultats stéréochimiques montrent que la compétition entre les entrées axiale et équatoriale, dépend essentiellement de l'agent d'halogénéation utilisé et du type de réaction mise en oeuvre pour produire le radical.³⁻⁵ Ces résultats de la littérature sont rassemblés dans le Tableau 1.

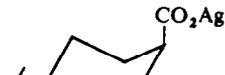
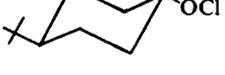
Pour des transferts radicalaires sur un atome divalent⁶⁻⁸ (soufre ou oxygène), les exemples sont plus rares, surtout en ce qui concerne le déroulement stéréochimique de ce type de réactions; aussi il nous a paru intéressant d'étudier cet aspect du problème de substitution homolytique sur un peroxyde par des radicaux cyclohexyles de conformation bloquée afin de distinguer les stéréoisomères. Pour ce faire, nous avons utilisé la décomposition thermique d'un certain nombre de peracides à structure cyclohexanique. En effet, nous savons que dans certaines conditions

* Partie I, *Bull. Soc. Chim.* 2635 (1971)

† Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat d'état de M. Gruselle.

‡ Personne à qui doivent être adressées les demandes de tiré à part.

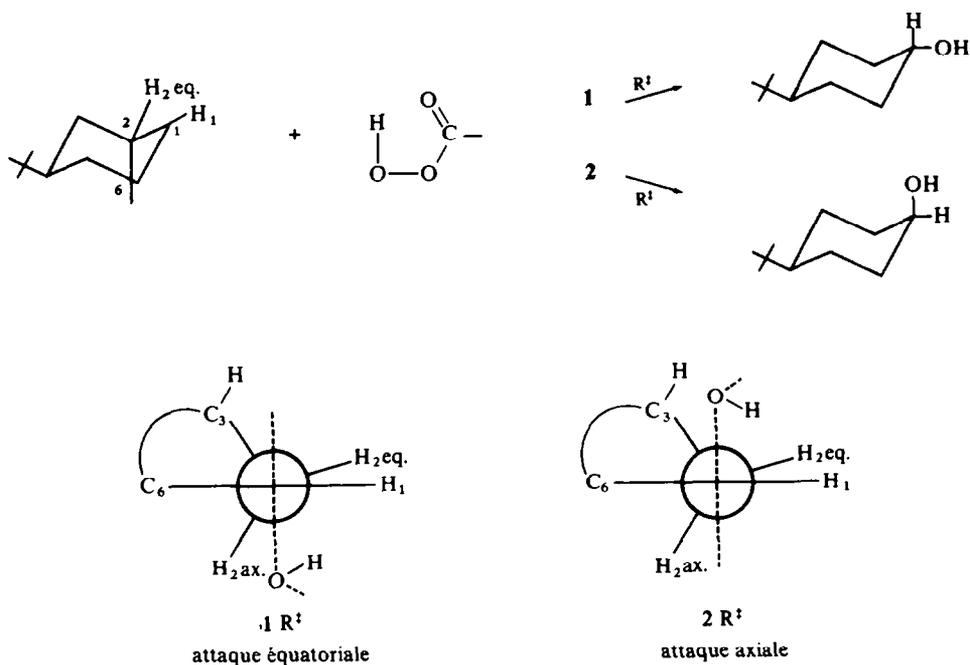
TABLEAU I

Source de radioaux	Agent de transfert	T _{re} °C	R—X		Ref.
			cis	trans	
	R—CO ₂ Br	Reflux CCl ₄	35	65	5
+ Br ₂					
	R—CO ₂ Br	Reflux CCl ₄	35	65	5
+ Br ₂					
	R—CO ₂ Br	0	49,4	50,6	4
+ Br ₂					
	R—CO ₂ Br	0	55,4	44,6	4
+ Br ₂					
	Br ₂	0	50,6	49,4	4
	Br ₂	0	51,5	48,4	4
	SO ₂ Cl ₂	46	70,2	29,8	4
	SO ₂ Cl ₂	46	69,2	30,8	4
	R—O—Cl	80	65	35	3
	R—O—Cl	80	65	35	3

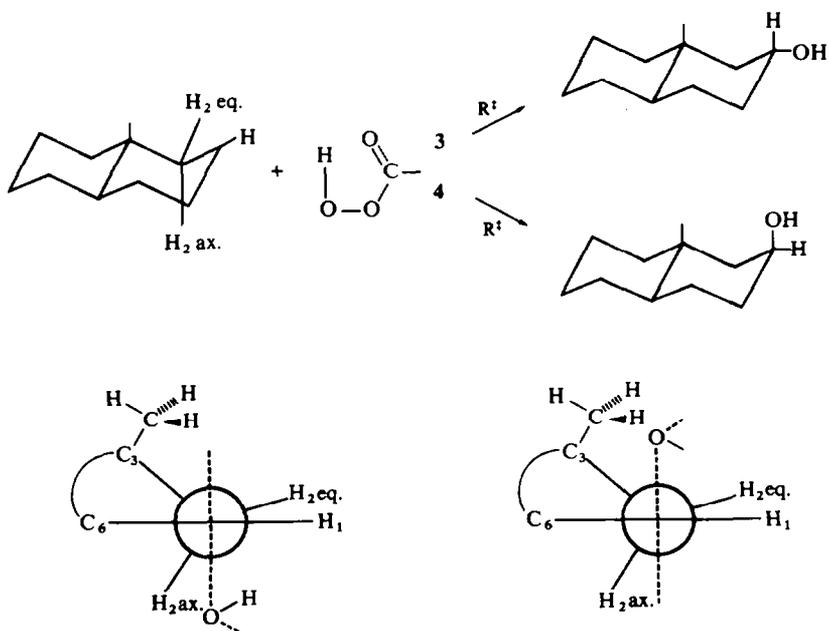
opérateurs les peracides se décomposent par un mécanisme radicalaire en chaîne (Schéma).^{9,10}

Ainsi, l'acide peroxydodécanoïque conduit, selon ce schéma, à l'undécanol-1 avec un rendement de l'ordre de 80%.^{9,10} L'étape (3) qui correspond à la réaction de substitution homolytique du radical intermédiaire R' sur l'oxygène peroxydique (annexe 2),

TABLEAU 2. TRANSFERT SUR LE RADICAL T-BUTYL-4 CYCLOHEXYLE (A)



TRANSFERT SUR LE RADICAL MÉTHYL-3 AXIAL DÉCALYLE (B)



TABEAU 3. COMPOSITION EN % POIDS DU MÉLANGE RÉACTIONNEL OBTENU LORS DE LA DÉCOMPOSITION DES PÉRACIDES 1 ET 2 DANS L'HEXANE ET L'HEPTANE À L'ÉBULLITION

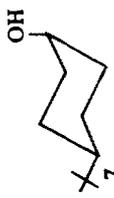
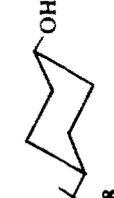
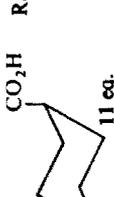
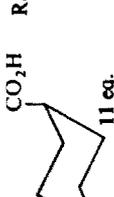
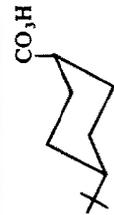
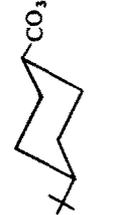
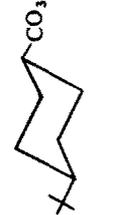
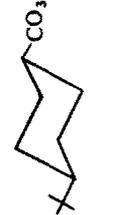
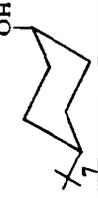
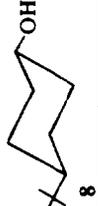
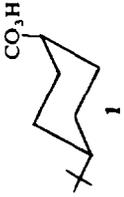
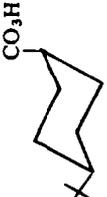
Peracide	Solvant conc-M/l	Tre °C						Rapport 7/8
 1	hexane 0.250	68	77.5	19.6	0.0	3.0		80/20
	0.045		78.5	19.6	0.0	2.0		80/20
 2	0.010		80.0	20.0	0.0	0.0		80/20
	heptane 0.250	98	74.0	21.0	5.0	0.0		78/22
 2	hexane 0.500	68	63.5	16.5	0.0		20.0	79/21
	0.250		61.5	15.5	0.0		23.0	80/20
 2	0.100		54.0	14.0	0.0		32.0	79/21
	heptane 0.250	98	51.0	14.5	6.5		28.0	78/22

TABLEAU 4. COMPOSITION EN % POIDS DU MÉLANGE RÉACTIONNEL OBTENU LORS DE LA DÉCOMPOSITION DU PERACIDE 1 À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

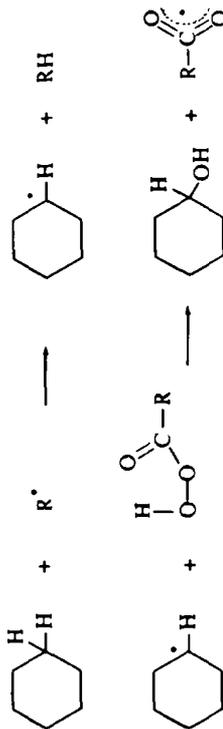
Peracide	Solvant conc-M/l	Tem °C					Rapport 7/8
	pentane 0-100	36	85-0	15-0	0-0	0-0	85/15
	hexane 0-100	68	81-0	16-0	0-0	3-0	83/17
	heptane 0-100	98	70-2	18-0	7-8	4-0	79/21

La variation du rapport des alcools isomères est faible sur la gamme de température considérée.

TABLEAU 5. COMPOSITION EN % POIDS DU MÉLANGE RÉACTIONNEL OBTENU LORS DE LA DÉCOMPOSITION DU PÉRACIDE 1 DANS LE BENZÈNE ET LE CYCLOHEXANE

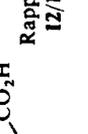
Péricide	Solvant conc-M/l	Tem °C	7	8	9	10 ax _z	11 eq.	Rapport 7/8
 1	benzène 0-100	80	62-0	14-0	11-0	13-0	82/18	
 2	benzène 0-100	80	64-0	16-0	0-0	20-0	80/20	
	cyclohexane 0-250	81					83/17	

Remarque. Lors de la décomposition de 2 dans le cyclohexane, nous avons identifié des traces de cyclohexanol. Celui-ci provient certainement d'une réaction de transfert sur le solvant.



Dans le benzène, les réactions de décomposition sont globalement ralenties par rapport à des solvants saturés dont le point d'ébullition est voisin. Nous n'avons pas identifié de produits de transfert sur les solvants (ce fait peut s'expliquer par la difficulté qu'il y a de former un radical Ph·).

TABLEAU 6. COMPOSITION EN % POIDS DU RÉACTIONNEL OBTENU LORS DE LA DÉCOMPOSITION DES PÉRACIDES 3 ET 4 DANS L'HEXANE ET L'HEPTANE

Peracide	Solvant conc.-M/l	Temp °C	 12	 13	Produit cétonique 14	 15 ax.	 16 eq.	Rapport 12/13
 3	hexane 0-100	68	13-8	52-0	5-2	29-0	21/79	
	heptane 0-100	98	19-3	57-3	4-4	19-0	25/75	
 4	hexane 0-100	68	18-4	52-1	4-5	25-0	26/74	
	heptane 0-100	98	23-0	59-0	6-0	12-0	28/72	

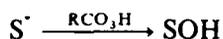
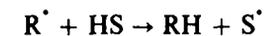
(c) L'obtention de produits cétoniques dans certaines conditions réactionnelles, et dont nous expliquons l'origine par la suite, ne modifie pratiquement pas la proportion relative des alcools stéréoisomères.

(d) Dans chaque cas, une certaine quantité d'acide se forme selon la réaction globale:



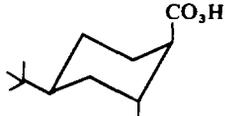
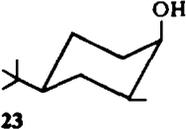
dont nous ne préjugerons pas du mécanisme;⁹⁻¹¹ toutefois l'acide ainsi obtenu a la même configuration que le peracide de départ.

(e) Les produits de transfert sur le solvant:



représentent une fraction plus ou moins importante du mélange réactionnel. Nous avons plus particulièrement étudié ces produits lors de la décomposition dans le cyclohexane (Tableau 5).

TABLEAU 7. DÉCOMPOSITION DANS L'HEXANE À L'ÉBULLITION 69° (CONC.: 0.1 MOLE/LITRE)

Peracide	%Alcools de la ϕ neutre	% relatifs	
			
	96 99	91.5 90, 0	8.5 10.0
	97	90, 5	9, 5
			
	98 99	72.4 72, 0	27.6 28.0
	96	75, 0	25.0

Pour discuter de la stéréochimie de la réaction de substitution homolytique conduisant aux alcools, il faut être sûr que ces produits ne s'isomérisent pas dans le milieu. C'est ce que nous avons vérifié pour les *t*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans*. Ces résultats sont portés en annexe 1.

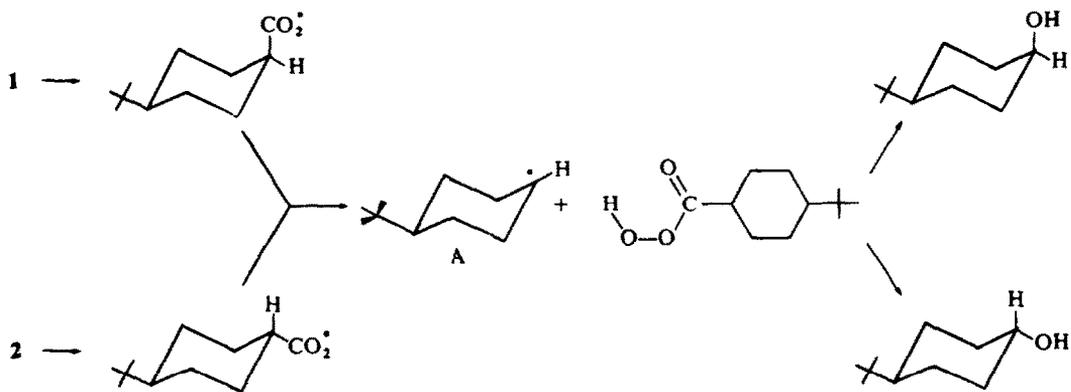
DISCUSSION

Notre discussion portera sur les points suivants: définition du radical intermédiaire, nature de l'état de transition, diverses interactions qui apparaissent dans celui-ci et qui conditionnent la stéréochimie de la réaction de substitution homolytique.

Le radical intermédiaire

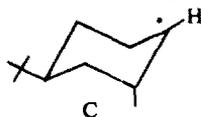
Il est important de constater que l'on obtient le même mélange d'alcools stéréoisomères quelle que soit la configuration du peracide de départ.

En prenant comme exemple le couple de peracides **1** et **2**, la composition du mélange de décarboxylation montre que c'est l'alcool le moins stable qui se forme en majorité; après avoir vérifié que les alcools *cis* et *trans* ne s'isomérisent pas dans un milieu radicalaire, nous pouvons donc dire qu'il s'agit d'un mélange cinétique produit à partir du même radical intermédiaire. Ce radical intermédiaire commun est formé lors de la décarboxylation de **1** et **2**:

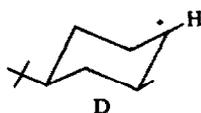


De même, la décarboxylation des autres peracides a lieu par l'intermédiaire d'un radical libre commun à chaque couple de stéréoisomères, c'est à dire:

17 et 18 → radical *trans* butyl-4 méthyl-2 cyclohexyle



19 et 20 → radical *cis* butyl-4 méthyl-2 cyclohexyle



Donc la stéréochimie de la réaction conduisant aux alcools est déterminée lors de l'étape de transfert de (OH) sur le radical intermédiaire unique.

La stéréochimie de la réaction de transfert

La réaction de transfert d'un radical aliphatique sur un peracide



est certainement très exothermique (≈ 43 kcal/mole).^{*} Cette valeur est suffisamment grande pour que le postulat de Hammond puisse s'appliquer. Celui-ci prévoit dans le cas d'une réaction fortement exothermique un état de transition voisin des produits de départ.¹⁴

Dans notre cas, nous pourrions donc considérer que l'état de transition ressemble au radical R^{\cdot} ; ceci veut dire que le bilan stéréochimique est indépendant de la stabilité relative des produits finaux.

Cette hypothèse paraît vérifiée dans la mesure où par exemple les peracides 1 et 2 conduisent à un mélange d'alcools dans lequel l'isomère le moins stable est très largement prédominant.

L'analogie de nos résultats avec ceux obtenus pour des réactions de type ionique ou concerté et ayant pour site le carbone d'un système t-butyl-4 cyclohexyle (réduction de cétones,¹⁵⁻¹⁷ époxydation de double liaison juxtacyclique²⁴) nous permet de penser que le centre radicalaire se comporte comme un carbone sp_2 . Les diverses interprétations proposées pour expliquer le bilan stéréochimique de ces réactions sont basées sur l'importance relative, dans l'état de transition, des interactions de liaison et des effets stériques. Pour les radicaux A, C, D la substitution homolytique se fait surtout par la face axiale. Pour le radical B la direction de l'attaque est surtout équatoriale. C'est pourquoi nous envisagerons tout d'abord les cas des radicaux A et B; ensuite nous comparerons les résultats obtenus pour A, C, D.

(a) *Les radicaux A et B.* Nous avons schématisé sur le Tableau 2 les divers états de transition envisageables qui conduisent aux alcools stéréoisomères.

Il est admis que pour un cyclohexane non substitué, la face axiale est stériquement plus encombrée que la face équatoriale; d'une façon générale, les diverses interprétations qui ont été données pour expliquer les bilans stéréochimiques conduisent à la conclusion qu'il y a compétition entre les interactions stériques lors de l'attaque axiale et les effets de torsion lors de l'attaque équatoriale. Pour expliquer la stéréochimie de réduction des cyclohexanones par les hydrures métalliques, Cherest et Felkin¹⁵⁻¹⁷ ont formulé l'hypothèse que ces deux types d'interaction (stériques et de torsion) apparaissent au niveau des liaisons partielles dans l'état de transition (celui-ci ressemblant aux produits de départ). Les stabilités relatives des états de transition dépendent alors du compromis entre les deux types d'interaction; si l'énergie conférée par l'effet stérique est moindre que celle provenant de l'effet de torsion c'est l'attaque axiale qui prédomine et inversement.

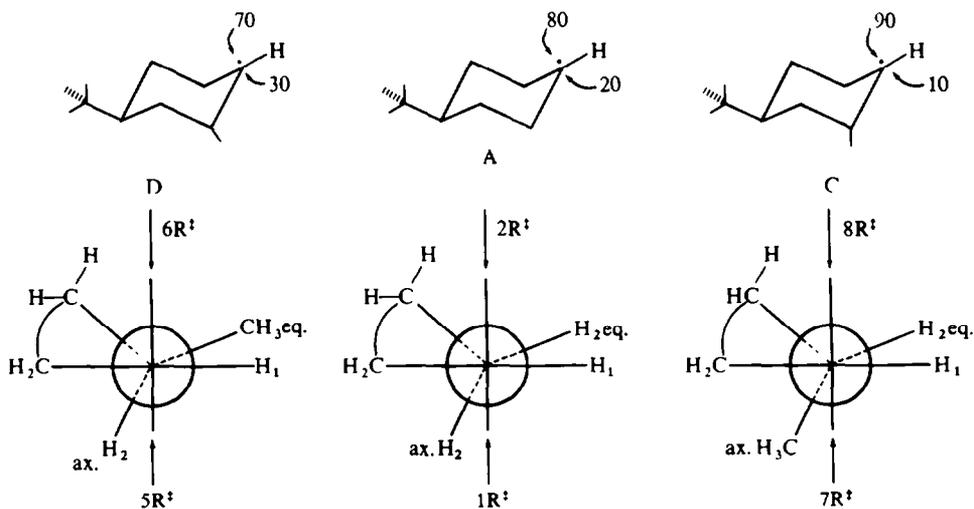
Dans le Tableau 2, nous avons schématisé les deux états de transition 1 R^{\cdot} (attaque

* En attribuant 90 kcal/mole à l'énergie de liaison C—O dans l'alcool,¹² 47 kcal/mole¹³ à celle de la liaison O—O dans le peracide, nous avons globalement une réaction exothermique de 43 kcal/mole.

équatoriale) et $2R^\ddagger$ (attaque axiale) ressemblant à un radical cyclohexyle plan et conduisant aux deux alcools stéréoisomères. Nos résultats concordent avec l'interprétation de Cherest et Felkin et nous font admettre implicitement que le groupe OH transféré est petit. Il est en effet insensible à l'encombrement relatif de la face axiale, sauf si la présence d'un méthyle en position 3 (radical B) rend cet encombrement plus important. Nous remarquerons que pour le radical cyclohexyle, le transfert du groupe OH du peracide est plus sélectif en axial que dans le cas des réactions d'halogénéation⁴ (Tableau 1).

Une autre interprétation basée sur les arguments donnés par Schleyer^{18, 19} a été explicitée par Jensen:⁴ lorsque l'état de transition $1R^\ddagger$ se développe, il apparaît des interactions de torsion dont le maximum se situe à l'éclipse entre les liaisons $C_{(1)}H_{(1)}$, $C_{(2)}H_{(2)}$ eq. et $C_{(6)}H_{(6)}$ eq. Jensen,* pour interpréter les réactions d'halogénéation radicalaire⁴ ne prend en considération que ce terme d'éclipse entre liaison C—H, ce qui, du point de vue de nos résultats, n'est pas ici contradictoire avec les interactions de torsion telles que les définissent Cherest et Felkin.

(b) *Les radicaux A—D—C.* Dans le cas du radical A, la réaction de substitution homolytique se fait de préférence par la face axiale du radical. La présence d'un méthyle axial ou équatorial en position 2 n'influence pas beaucoup la sélectivité de la substitution homolytique, cependant suivant l'orientation du groupe méthyle, les résultats se situent de part et d'autre de ceux obtenus avec le radical A.



Le résultat obtenu pour C n'est pas très surprenant puisque la face axiale ne subit aucune modification par rapport à A. Pour la face équatoriale l'augmentation de l'interaction de torsion entre la liaison qui se forme et la liaison C—Me doit être du

* Cette interprétation pose évidemment le problème de la conformation exacte du radical t-butyl-4 cyclohexyle dans l'état de transition et en particulier de la valeur des angles entre l'orbitale de l'électron célibataire supposée perpendiculaire au plan $C_{(1)}H_{(1)}$, $C_{(2)}$, $C_{(6)}$ et la liaison $C_{(2)}H_{(2)}$ d'une part et les liaisons $C_{(1)}H_{(1)}$ et $C_{(2)}H_{(2)}$ d'autre part. En assimilant un carbone radicalaire plan au carbone du carbonyle d'une cétone, les calculs de conformation donnent $22^\circ 42'$ pour le premier de ces angles (entre orbitale électron célibataire et $C_{(2)}H_{(2)}$ ax.) pour la cyclohexanone et $20^\circ 31'$ pour la t-butyl-4 cyclohexanone montrant ainsi que le groupement t-butyle apporte peu de déformation au cycle. Nous devons ces calculs au Pr. Waegell et à Madame J. Fournier que nous remercions vivement.

même ordre de grandeur que la différence de barrière de rotation entre EtOH et PrOH*²⁰ ce qui défavorise un peu plus l'entrée équatoriale. Pour D la face équatoriale ne subit pas de modification mais l'interaction due à l'éclipse C₁—H₁, C—Me devrait créer des interactions plus fortes que l'éclipse C—H, C—H, dans A²¹ et devrait a priori défavoriser l'entrée équatoriale si l'on s'en tient à l'interprétation proposée par Jensen⁴ pour expliquer la stéréochimie des réactions d'halogénéation. Cependant la face axiale est ici modifiée puisqu'il apparaît une interaction gauche méthyl hydroxyl supplémentaire²⁰ qui semble l'emporter sur l'effet dû à l'éclipse des liaisons C₁—H₁, C₂—Me eq.

CONCLUSION

Les résultats que nous avons obtenu au cours de cette étude stéréochimique de la décomposition thermique des peracides permettent de dégager plusieurs conclusions.

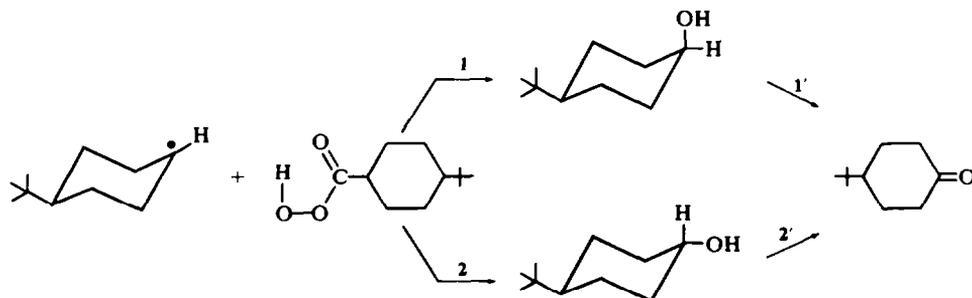
La réaction de décarboxylation fait intervenir un même radical libre intermédiaire pour deux peracides stéréoisomères. Ceci vérifie le mécanisme proposé pour la décomposition des peracides.^{9, 10}

Le bilan stéréochimique de la réaction 3 (substitution homolytique d'un radical considéré comme de structure sp₂ sur un oxygène peroxydique) est le résultat d'un compromis entre des interactions de torsion et des effets stériques. Ce bilan stéréochimique présente certaines analogies avec ceux observés pour des réactions non radicalaires telles que la réduction de la t-butyl-4 cyclohexanone par les hydrures,¹⁵⁻¹⁷ de la quaternisation des pipéridines²³ ou de l'époxydation de double liaison juxta-cyclique.²⁴

Le groupement hydroxyle transféré du peracide sur le radical (réaction 3) se conduit comme un réactif petit; cette conclusion est à rapprocher de la propriété bien connue des peracides d'époxyder des doubles liaisons même très encombrées.

Annexe 1. Etude du comportement des t-butyl-4 cyclohexanols en présence de peracide dodécanoïque

Lors de la décomposition des peracides 1 et 2, nous avons mis en évidence, à côté des t-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans*, la t-butyl-4 cyclohexanone. On ne peut pas exclure a priori que cette cétone soit formée à partir des alcools. Sa présence pourrait alors modifier sensiblement le bilan stéréochimique de la réaction d'attaque du radical t-butyl-4 cyclohexyle sur le peracide si les vitesses des réactions 1' et 2' du schéma ci-dessous sont différentes:

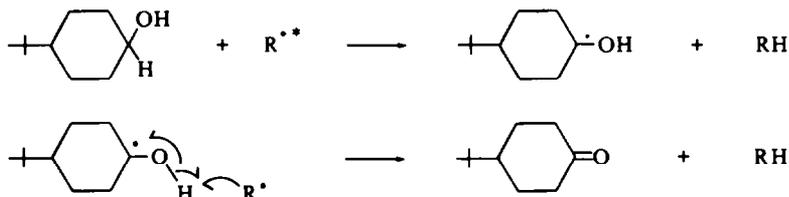


* Dans l'état de transition les liaisons, très probablement, ne sont pas exactement éclipsées et donc cette estimation est valable seulement à la condition que les courbes d'énergies de rotation interne soient à peu près parallèles pour EtOH et le n-PrOH.

Pour vérifier l'origine de la cétone, nous avons étudié le comportement des alcools issus de la décomposition du peracide, dans un milieu contenant des radicaux libres. Ceux-ci sont produits par la décomposition du peracide dodécanoïque.⁹ Si nous faisons réagir en même temps le peracide et les alcools dans un hydrocarbure à l'ébullition, nous aurons donc les t-butyl-4 cyclohexanols en présence de radicaux aliphatiques en C₁₁.

Le résultat de ces expériences (Tableau 8) montre qu'à côté des produits dûs à la décomposition du peracide dodécanoïque (undécanol, acide laurique...) et des alcools n'ayant pas réagi, se trouve une certaine quantité de t-butyl-4 cyclohexanone.

Cette cétone ne peut provenir que des t-butyl-4 cyclohexanols. Nous proposerons un mécanisme radicalaire pour sa formation:



1ère étape: L'arrachement radicalaire d'hydrogène en α d'un hydroxyle est connu,^{25, 26} et conduit à des radicaux dont l'existence a été mise en évidence par addition sur des éthyléniques.^{25, 26, 32}

2ème étape: Ce serait une oxydo-réduction entre deux radicaux. Ce mécanisme a déjà été envisagé pour interpréter l'existence d'un certain nombre de produits cétoniques, lors de l'addition de radicaux hydroxylés sur les doubles liaisons.²⁶

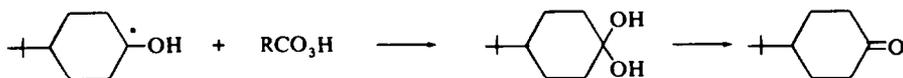
Si nous examinons le schéma réactionnel proposé pour expliquer la présence de cétone, nous pouvons envisager d'autres possibilités réactionnelles pour le radical hydroxylé:

(1) par une attaque sur le solvant:



Le radical S[•] pouvant à son tour propager la chaîne

(2) par une attaque sur le peracide:



Pour écarter la première possibilité qui est la plus gênante puisqu'elle pourrait modifier le rapport des alcools stéréoisomères, nous avons fait réagir chacun des alcools isomères avec le peroxyde de tertiobutyle dans le cyclohexane qui est un meilleur donneur d'hydrogène que les hydrocarbures saturés linéaires.

Les résultats expérimentaux (Tableau 9) montrent qu'il y a eu formation de cétone, ce qui confirme le mécanisme radicalaire proposé pour cette réaction. De plus, nous

* R[•] = CH₃(CH₂)₉—CH₂[•] provenant de la décomposition du peracide dodécanoïque.

TABLEAU 8. RÉACTION DES T-BUTYL-4 CYCLOHEXANOLS EN PRÉSENCE DE PÉROXYDE LAURIQUE. NOUS EXPRIMONS LES RÉSULTATS RELATIFS À 7, 8, 9

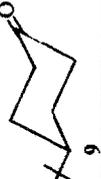
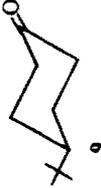
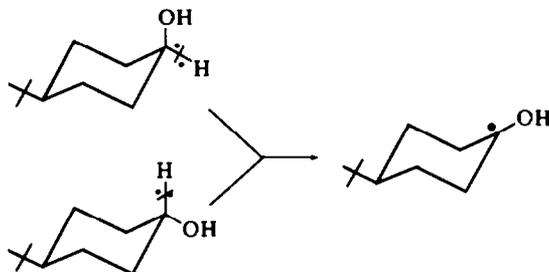
Peracide conc-M/1	Alcools conc-M/1	Tre °C	Comp-du mélange				Rapport 7/8
0-100	0-100	98	Initial	34.2	65.8	0.0	34/66
			Final	30.8	59.5	8.7	
0-100	0-100	98	Initial	83.5	16.5	0.0	83/17
			Final	67.5	14.0	18.5	

TABLEAU 9. RÉACTIONS DES T-BUTYL-4 CYCLOHEXANOLS EN PRÉSENCE DE PÉROXYDE DANS LE CYCLOHEXANE

Péroxyde de t-but conc-M/1	Alcool conc-M/1	Tre °C	Comp-du mélange				Rapport 9/8 + 7
0-100	0-100	142	Initial	100.0	0.0	0.0	14/86
			Final	86.0	0.0	14.0	
0-100	0-100	142	Initial	0.0	100.0	0.0	6/94
			Final	0.0	94.0	6.0	

retrouvons l'alcool initial sans quantité appréciable de l'autre isomère, ce qui exclut la possibilité d'une attaque du radical hydroxylé sur le solvant qui devrait a priori conduire aux deux alcools stéréoisomères.

Une deuxième constatation s'impose, c'est la présence dans le mélange réactionnel d'une plus grande quantité de cétone lorsque l'on part de l'isomère axial. Ce résultat peut s'expliquer par la décompression stérique qu'entraîne la formation du radical à partir de l'isomère axial.



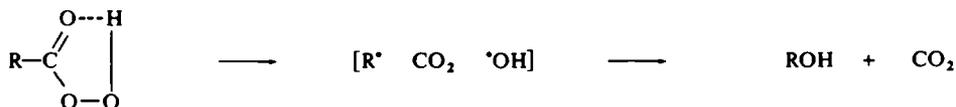
Bien que l'alcool axial conduise à la cétone avec un meilleur rendement, un bref calcul nous montre que le rapport des alcools stéréoisomères n'est pas influencé par la formation de la cétone.

Annexe 2. Preuves expérimentales de la réaction de substitution homolytique (3)

Le mécanisme proposé pour la formation d'un alcool dans la décomposition d'un peracide suppose l'attaque de l'oxygène peroxydique de ce peracide par le radical intermédiaire:



L'action des inhibiteurs semble exclure la possibilité d'une recombinaison cage⁹



Toutefois nous avons voulu vérifier l'exactitude de la réaction (3) en créant dans le milieu deux radicaux différents R^{\bullet} et R'^{\bullet} , l'un et l'autre provenant respectivement de la décomposition d'un peracide et d'un peroxyde de diacycle.²⁷ Si donc nous trouvons dans le mélange réactionnel l'alcool $R'\text{OH}$ (c'est à dire R' issu du diacyl peroxyde) nous aurons la preuve de la réaction (3).

Nous avons ainsi décomposé simultanément le peroxyde de dodécanoyle et le peracide octanoïque. A côté des produits de décomposition classique du peroxyde (hydrocarbures linéaires en C_{22} , dodécanoate d'undécyle, ...) ²⁷ nous avons identifié (Tableau 10) les alcools linéaires en C_9 et C_{11} , correspondant aux deux radicaux produits dans le milieu. Lorsque la quantité de peroxyde de diacycle augmente par rapport au peracide, le rapport des alcools en C_{11}/C_9 augmente; ce fait est lié à la variation relative des concentrations en radicaux libres dans le milieu.

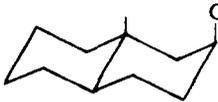
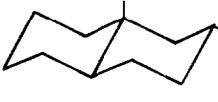
TABLEAU 10

peroxyde conc-M/l	peracide conc-M/l	peroxyde peracide	solvant Tre °C	Produits identifiés	Rapport
					<u>undécanol-1</u> nonanol-1
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CO ₂ - 0-160	CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₃ H 0-040	4	heptane 98	undécane dodécane laurate d'undécyle undécanol-1 nonanol-1	0-5
		9	heptane 98	undécane dodécane laurate d'undécyle undécanol-1 nonanol-1	1-0

Annexe 3. Vitesses de décomposition des peracides

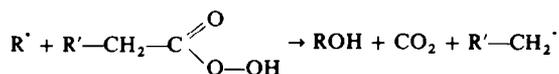
A priori, la détermination de la vitesse de décarboxylation des peracides peut paraître facile puisqu'il suffit de suivre la décroissance de l'indice de peroxyde au cours du temps. En fait, de précédentes expériences et celles effectuées au cours de ce travail ont montré la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles donc susceptibles d'interprétations rigoureuses. En effet, les réactions de décomposition des peracides dans les hydrocarbures à ébullition ont lieu selon un processus en chaîne relativement longue puisque nous obtenons en moyenne 80% d'alcools correspondant. Aussi, la

TABLEAU 11. VITESSES DE DÉCOMPOSITION DES PERACIDES 1, 2, 3 ET 4

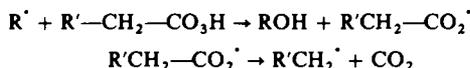
Peracide	conc-M/l	Solvant	Tre °C	Temps de demie-vie
	0-250	hexane	68	7 mn.
	0-250	heptane	98	2 mn.
	0-250	hexane	68	15 mn.
	0-250	heptane	98	4 mn.
	0-200	hexane	68	15 mn.
	0-200	heptane	98	1
	0-200	hexane	68	35 mn
	0-200	heptane	98	9 mn.

vitesse globale de la réaction est-elle très sensible aux effets d'inhibiteurs ou d'amorçage qui peuvent provenir d'impuretés présentes aussi bien dans les produits que sur les appareillages, malgré toutes les précautions prises dans ce sens. Toutefois, en effectuant un assez grand nombre d'expériences nous avons pu avoir une idée des vitesses relatives des peracides 1, 2, 3 et 4; dans le Tableau 11 nous donnons seulement les temps de demi-vie et nous n'avons pas calculé les constantes de vitesse précisément à cause de la difficulté de reproductibilité des résultats.

Les données de ce tableau montrent qu'en général le peracide de configuration axiale se décompose plus vite que son isomère équatorial. Globalement ce comportement est normal puisque la décarboxylation d'un peracide de structure axiale s'accompagne de décompression stérique. Toutefois étant donné la complexité cinétique du mécanisme de décomposition nous ne pouvons pas, pour le moment, conclure à une rupture simultanée des deux liaisons C—C et O—O:



ou à une réaction en deux étapes



PARTIE EXPERIMENTALE

Les solvants utilisés (hexane, heptane, cyclohexane) sont des produits commerciaux purifiés par lavage avec H₂SO₄ et distillation avant l'emploi. Les spectres IR ont été exécutés avec un appareil Hitachi EPI G2 et les chromatogrammes en phase gazeuse avec des appareils Girdel ou Aerograph 1200.

Préparation des acides. Acides *t*-butyl-4 cyclohexane carboxyliques *cis* et *trans*. Ces acides sont obtenus par hydrogénation catalytique de l'acide *p*-*t*-butyl benzoïque, dans AcOH, en présence d'oxyde de platine et sous 3 kg de pression d'hydrogène. Après séparation du catalyseur et évaporation du solvant, le résidu solide est recristallisé dans un mélange 1/1 EtOH, H₂O.

La séparation des isomères *cis* et *trans* se fait par recristallisation successive des sels d'ammonium et de sodium. Après acidification et cristallisation dans l'hexane, nous obtenons les deux acides analytiquement purs (CPG).

Acides méthyl 3 axial decaline carboxylique 1 *cis* et *trans* et acides méthyl 2 *t*-butyl-4 cyclohexane carboxyliques *cis* et *trans* ont été synthétisés selon.³¹

Préparation des peracides. Nous avons utilisé la méthode décrite par Swern,²⁸ qui consiste à ajouter de l'eau oxygénée concentrée à une solution de l'acide carboxylique dans MesOH. A titre d'exemple, nous donnons un mode opératoire général. 1 g. d'acide est dissous dans 5 cm³ MesOH commercial. 0.25 cm³ d'eau oxygénée à 98% sont ajoutés goutte à goutte à température ambiante. L'eau oxygénée doit être ajoutée lentement au départ. Après l'addition, trente minutes suffisent pour que la réaction soit terminée. Généralement, en fin de réaction, le peracide précipite dans le milieu. Après avoir refroidi le mélange à 0°, on ajoute 5 cm³ de glace pilée puis 10 cm³ d'une solution saturée froide de (NH₄)₂SO₄. Le peracide est extrait avec 60 cm³ d'éther froid. La solution étherée est lavée avec une solution saturée de (NH₄)₂SO₄ puis séchée sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant à froid, en prenant garde de ne pas provoquer d'ébullition, on obtient un résidu blanc qui est recristallisé dans l'éther de pétrole. Le peracide obtenu est conservé au froid. —Les points de fusion des peracides sont en général légèrement supérieurs à ceux des acides correspondants; toutefois leur détermination exacte est difficile car le produit se décompose aux alentours de la température de fusion.

—Les peracides sont dosés par détermination de leur indice de peroxyde²⁹

pour 1 et 2	I _p théorique: 80.000	I _p trouvé: 78.500–80.000
3 et 4	I _p théorique: 75.500	I _p trouvé: 70.000
17, 18, 19, 20	I _p théorique: 74.766	I _p trouvé: 75.000

Décomposition des peracides. La décomposition des peracides est effectuée à ébullition de la solution, dans un récipient cylindrique en verre, surmonté d'un réfrigérant. La solution est agitée par un barreau magnétique recouvert de verre.

—La décomposition est suivie par la mesure de l'indice de peroxyde d'un échantillon prélevé dans la solution au cours du temps.

—Lorsque l'indice de peroxyde est voisin de zéro, le mélange réactionnel est analysé par CPG soit directement après transformation des acides en esters méthyliques par le CH_2N_2 si chaque composant du mélange ainsi obtenu est bien séparé, chromatographiquement, des autres produits, soit après séparation acide-neutre s'il y a confusion entre les esters méthyliques d'acides et d'autres composés tels que les alcools.

Analyse par chromatographie en phase gazeuse. L'identification des produits de réaction a été faite en comparant les temps de rétention à ceux d'échantillons authentiques sur deux phases stationnaires; l'une polaire (EGSS-X, Carbowax 600, SDEG), l'autre non polaire (SE 30).

—Dans les séries cyclohexaniques quelle que soit la phase, l'isomère *cis* sort avant le *trans*.

—Analyse quantitative. Nous avons vérifié à l'aide d'échantillons purs que le facteur de réponse est le même pour chacun des deux isomères. Les pourcentages ont été calculés sur la moyenne de trois essais. L'intégration a été faite à l'aide d'un intégrateur électronique Chromalog 2 Kent.

Décomposition du peracide décanoïque en présence de peroxyde de dodécanoyle. Produits de départ: le peroxyde de dodécanoyle est un produit commercial. Il a été préalablement recristallisé dans l'éther de pétrole. Le peracide décanoïque est obtenu à partir de l'acide décanoïque par la méthode habituelle de synthèse des peracides (I_p , tr. = 85.000—th. = 85.000).

Les décompositions sont effectuées en solution dans l'heptane à ébullition (température du bain 105°). Solution 1:4 moles de peroxyde de dodécanoyle pour 1 mole de peracide, pour une solution à 0.02 mole/l. Solution 2:9 moles de peroxyde pour 1 mole de peracide, pour une solution à 0.02 mole/l.

Après séparation fraction neutre—fraction acide, la première est étudiée en CPG.

Sur phases non polaire et polaire (SE 30, EGS-SX) nous avons pu identifier les alcools linéaires saturés en C9 et C11, les hydrocarbures linéaires saturés en C11 et C22 et le laurate d'undécyle.

Afin d'éviter une certaine ambiguïté due à la complexité du mélange nous avons isolé la fraction "alcools" par chromatographie du produit de réaction sur colonne de silice; les hydrocarbures sont d'abord élués par l'éther de pétrole pur, puis les esters par l'éther de pétrole contenant 1% de diéthyléther et enfin les alcools en C9 et C11 par l'éther de pétrole contenant 3% de diéthyléther; ceux-ci sont alors identifiés par CPG. 1ère fraction, Ether de pétrole spectre IR (CCl_4): uniquement $\nu(\text{C}-\text{H})$ 2920–2950–2850 cm^{-1} . 2ème fraction, Ether de pétrole à 1% de diéthyléther bandes de vibration $\text{C}-\text{H}$ $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1730 cm^{-1} . 3ème fraction, Ether de pétrole à 3% de diéthyléther bande de vibration $\text{C}-\text{H}$ $\nu(\text{OH})$ liées 3200 à 3600 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$ libre 3550 cm^{-1} .

Réactions des t-butyl-4 cyclohexanols cis et trans avec le peracide dodécanoïque et avec le peroxyde de tertiobutyle. Le peracide dodécanoïque est préparé à partir de l'acide dodécanoïque par les méthodes habituelles²⁹ (I_p trouvé = 74.000, théorique = 74.000).

—Le mélange d'alcools t-butyl-4 cyclohexanols (80 *cis*–20 *trans*) provient de la décomposition de 1 et 2. —L'alcool *trans* est obtenu par réduction de la t-butyl-4 cyclohexanone.³⁰

—L'alcool *cis* par chromatographie à l'éther de pétrole à 1% de diéthyléther sur colonne de silice d'un mélange des isomères obtenu dans diverses décompositions de 1 et 2.

(a) *Réaction en présence de peracide dodécanoïque.* Une solution à 0.1 mole/l. des alcools et 0.1 m/l. de peracide dans l'heptane est portée à l'ébullition pendant 20 à 30 mn (temps de décomposition du peracide dodécanoïque). Après élimination de l'acide, le mélange est analysé en CPG. IR, $\nu(\text{OH})$ des alcools, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1715 cm^{-1} .

(b) *Réaction en présence de peroxyde de tertiobutyle.* 1 cm^3 d'une solution dans le cyclohexane contenant 52 mg de l'un ou de l'autre des alcools isomères et 0.05 ml de peroxyde sont introduits en ampoule scellée selon la technique habituelle et porté à 142° pendant 20 h. Analyse par CPG dans les mêmes conditions que précédemment.

Remerciements—Nous remercions vivement Mademoiselle Tchoubar et Monsieur Weivart pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

Toutes les analyses par CPG, dont l'importance a été primordiale dans ce travail, sont dues à la compétence de Madame Heintz, Ingénieur au CNRS, que nous remercions pour sa coopération efficace.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ W. A. Pryor, *Free Radicals*, McGraw-Hill, New York (1966)
- ² H. C. Brown, M. S. Kharash et T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3425 (1940)
- ³ F. D. Greene, C. C. Chu et J. Walia, *J. Org. Chem.* **29**, 1825 (1964)
- ⁴ F. R. Jensen, L. H. Gale et J. E. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5793 (1968)
- ⁵ E. L. Eliel et R. V. Acharya, *J. Org. Chem.* **24**, 151 (1959)
- ⁶ W. A. Pryor et T. Pickering, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2705 (1962)
- ⁷ W. A. Pryor et H. Guard, *Ibid.* **86**, 1150 (1964)
- ⁸ J. Trecker et R. S. Foote, *Chem. Comm.* 481 (1961)
- ⁹ D. Lefort, C. Paquot et J. Sorba, *Bull. Soc. Chim.* 1385 (1959)
- ¹⁰ D. Lefort, J. Sorba et D. Rouillard, *Ibid.* 2219 (1961)
- ¹¹ M. Gruselle, J. Fossey et D. Lefort, *Tetrahedron Letters* 2069 (1970)
- ¹² T. Cottrell, *Strengths of Chemical Bonds*, 2^e Edition, Butterworths, London (1958)
- ¹³ H. Swain, L. Silbert et J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2562 (1964)
- ¹⁴ G. J. Hammond, *Ibid.* **77**, 334 (1955)
- ¹⁵ M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Letters* 2199 (1968)
- ¹⁶ M. Cherest et H. Felkin, *Tetrahedron Letters* 2205 (1968)
- ¹⁷ M. Cherest, *Thèse*, Orsay (1970)
- ¹⁸ P. von Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 699 (1967)
- ¹⁹ P. von Schleyer, *Ibid.* **89**, 701 (1967)
- ²⁰ C. Ouanes et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.* 3601 (1965)
- ²¹ E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds* McGraw-Hill, New York (1962)
- ²² J. Sicher et M. Tichy, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **32**, 3687 (1967)
- ²³ H. O. House, B. A. Tefertiller et C. G. Petit, *J. Org. Chem.* **31**, 1073 (1966)
- ²⁴ R. G. Carlson et N. S. Behn, *Ibid.* **32**, 1363 (1967)
- ²⁵ R. J. Grittee et R. J. Alberts, *Ibid.* **29**, 728 (1964)
- ²⁶ B. Paskoff, M. Cazaux et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim.* 624 (1970)
- ²⁷ J. E. Guillet et J. C. Gilmer, *Can. J. Chem.* **47**, 4405 (1969)
- ²⁸ L. S. Silbert, E. Siegel et D. Swern, *J. Org. Chem.* **27**, 1336 (1962)
- ²⁹ R. M. Johnson, I. W. Siddiqi, *The Determination of Organic Peroxides*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford (1970)
- ³⁰ E. L. Eliel, *J. Org. Chem.* **30**, 3809 (1965)
- ³¹ J. Sicher, M. Tichy et F. Sipos, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **31**, 2238 (1966)
- ³² V. D. Vorob'ev et G. I. Nikishin, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 138 (1966)