

CARACTERE POLAIRE DU RADICAL PHENYL-2 CYCLOPROPYLE :
 REGIOSELECTIVITE DE LA REACTION SUR LA FONCTION PEROXYACIDE

J. SORBA, J. FOSSEY, J.Y. NEDELEC et D. LEFORT*

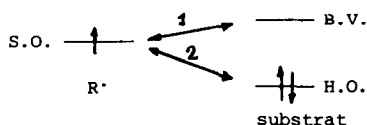
C.N.R.S., G.R. 12, 2, rue H. Dunant, 94320 THIAIS (France)

(Received in France 15 April 1982)

Abstract - A study of the reactivity of the 2-phenylcyclopropyl radicals obtained by thermal decomposition of 2-phenylcyclopropane carboxylic peracids in benzene or cyclohexane solution is presented. It was found that these reactions led to the formation of phenylcyclopropane and its corresponding acid and not to the formation of 2-phenylcyclopropanol. It appeared that the stereochemistry of the starting peracid did not influence the course of these reactions. These results led us to conclude that the 2-phenylcyclopropyl radical was very weakly nucleophilic towards the O-O peracid bond and that it reacted essentially by H-abstraction. Its low nucleophilicity which is similar to that of the phenyl radical but most likely lower than that of the bicyclo [2.2.1] 1-heptyl radical is probably due to its pyramidal structure.

Résumé - Les auteurs présentent une étude de la réactivité du radical phényl-2 cyclopropyle obtenu par décomposition thermique des peracides phényl-2 cyclopropane carboxylique *cis* et *trans*, en solution dans le benzène et le cyclohexane. La stéréochimie du peracide de départ n'a pas d'influence sur le déroulement de la réaction. Les produits obtenus sont essentiellement le phénylcyclopropane et l'acide correspondant ; il ne se forme pas de phényl-2 cyclopropanol. Les résultats montrent que ce radical est très peu nucléophile vis-à-vis de la liaison O-O du peracide et qu'il réagit sur celui-ci par arrachement d'H ; sa faible nucléophilie, due à sa structure pyramidale, est analogue à celle du radical phényle et sans doute inférieure à celle du radical bicyclo [2.2.1] heptyle-1. La réactivité est interprétée en termes d'interactions orbitales.

L'influence du caractère polaire des radicaux sur leurs réactivités est interprétée de façon générale en termes d'interaction d'orbitales frontières entre l'orbitale simplement occupée du radical (S.O.) et la plus haute occupée (H.O.) ou la plus basse vacante (B.V.) du substrat (1) (2).



- 1 interaction nucléophile S.O.-B.V.
 2 interaction électrophile S.O.-H.O.

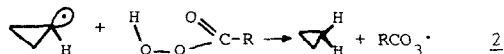
Ainsi la séquence des réactivités observées pour des radicaux de diverses structures montre que la réaction sur la liaison O-O des peracides est



contrôlée par l'interaction nucléophile S.O.-B.V. (2) ; plus le niveau énergétique de l'orbitale S.O. est haut, plus la réaction 1 est favorisée.

Le radical cyclopropyle est classé nucléophile ou très peu nucléophile suivant les réactions étudiées (3) (4) (5). Par ailleurs sur la base

de résultats spectroscopiques (6), stéréochimiques (7) et thermiques (8) il a été établi que ce radical n'est pas plan et que l'orbitale portant l'électron célibataire est une orbitale sp^3 (8). Nous montrons dans le présent article que le radical cyclopropyle ne réagit pas sur la liaison O-O du peracide mais arrache préférentiellement l'hydrogène peroxydique du peracide, réaction 2



Cette réaction a déjà été mise en évidence (9) (10) mais dans le cas de radicaux électrophiles tels que $\text{RO}\cdot$ et $\text{CCl}_3\cdot$.

RESULTATS

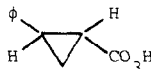
Pour des commodités expérimentales d'analyse, nous avons choisi les peracides phényl-2 cyclopropane carboxyliques cis et trans au lieu du simple peracide cyclopropane carboxylique. Les peracides sont préparés selon la méthode habituelle (11) (12) ; la décomposition est effectuée en solution dans le cyclohexane ou le benzène, à ébullition, selon le protocole déjà décrit (2) (9) (10). La disparition du peracide est suivie au cours du temps par détermination de l'indice du peroxyde (IP). Après décomposition complète du peracide le mélange réactionnel est analysé quantitativement par CPG en

utilisant un témoin interne et par comparaison avec des échantillons authentiques. Le couplage avec la spectrométrie de masse a été nécessaire pour identifier l'acétophénone et l'acide benzoïque.

En solution dans le cyclohexane, à une concentration initiale de 0,1 M, la décomposition des peracides cis et trans conduit à un mélange ayant à peu près la même composition et constitué essentiellement de phénylcyclopropane carboxylique correspondant au peracide de départ et de cyclohexanol issu du solvant. Il se forme toujours un peu d'eau qui provient de la réaction de $\cdot\text{OH}$ sur le solvant ou le peracide. La vie moyenne ($t_{1/2}$) de la décomposition est respectivement de 1 h et 1 h 15 pour les peracides trans et cis. On peut conclure qu'il n'y a pas d'influence de la stéréochimie relative du phényle et du groupement peroxyacide ou du radical acyloxy intermédiaire sur le déroulement de la réaction. Etant donné la similitude de comportement des deux stéréoisomères les expériences relatives à l'influence de la concentration initiale en peracide sur les quantités relatives de produits formés ont été effectuées avec le peracide trans ; les résultats sont présentés dans le tableau. Dans aucun cas nous n'avons obtenu de quantité décelable de phényl-2 cyclopropanol.

TABLEAU

Produits de décomposition de
dans le cyclohexane à ébullition
(en mole par mole de peracide)



Conc. Peracide en M	Produits*		
			Cyclohexanol
0,1**	0,79	0,22	0,75
2	0,45	0,63	0,40
5	0,15	0,86	0,04

* Précision = \pm 0,01.

** A cette même concentration le peracide cis donne respectivement 0,60-0,14 et 0,50 mole de phénylcyclopropane, acide phényl-2 cyclopropane carboxylique cis et cyclohexanol.

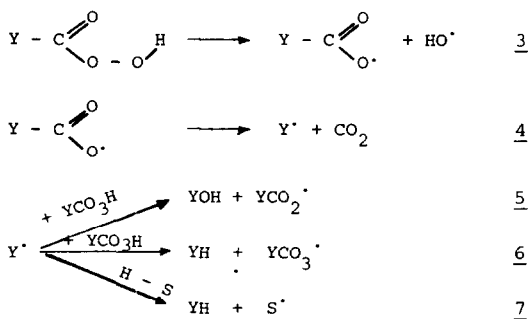
En solution dans le benzène, mauvais donneur d'H, toujours à ébullition et à une concentration initiale de 2 M, la décomposition de l'un ou l'autre des peracides stéréoisomères donne essentiellement l'acide correspondant et une très faible quantité (2 à 3 %) de phénylcyclopropane. Dans ces conditions expérimentales nous n'avons pas décelé non plus de phénylcyclopropanol.

DISCUSSION

Après la rupture homolytique de la liaison O-O et la décarboxylation du radical carboxyle $YCO_2\cdot$, le radical phényl-2 cyclopropyl $Y\cdot$ a trois possibilités réactionnelles :

- soit le transfert du groupe OH du peracide,
- soit le transfert d'un hydrogène du solvant ou du peracide.

Schéma I

1/ Réactivité de $Y\cdot$ vis-à-vis de la liaison O-O

Le peracide phényl-2 cyclopropane carboxylique ne donne pas de phényl-2 cyclopropanol et ceci même à forte concentration initiale (5 M) dans le cyclohexane ou dans le benzène (2 M) ; nous avons en effet montré (13), dans le cas du peracide dodécanoïque, que la quantité d'alcool obtenu par la réaction 5 (schéma I) augmente avec la concentration initiale en peracide.

En solution dans le cyclohexane, à une concentration initiale de 0,1 M, nous avons déjà observé un semblable comportement pour le peracide benzoïque qui ne donne pas de phénol (9) et le peracide bicyclo [2.2.1] heptane carboxylique-1 qui conduit à de faibles quantités de bicyclo [2.2.1] heptanol-1 (14). Nous pouvons conclure que le radical cyclopropyle, certainement formé puisque la quantité de phényl-cyclopropane obtenu est importante (0,79 mole), ne réagit pas sur la liaison O-O du peracide et qu'ainsi, il a le même comportement que les

radicaux phényle et bicyclo [2.2.1] heptyle-1.

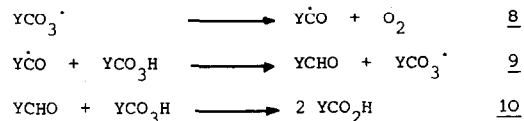
L'hybridation sp^3 du radical phényl-1 cyclopropyle implique une interaction S.O.-B.V. négligeable, donc une nucléophilie faible. Le radical $Y\cdot$ évolue alors par arrachement d'hydrogène soit au peracide (réaction 6) soit au solvant (réaction 7). Compte tenu des énergies de dissociation C-H ces réactions sont plus exothermiques pour le phényl-2 cyclopropyle ($D(C-H) = 106$ kcal/mole (16)) que pour les radicaux précédemment étudiés (2). Il est donc certain que l'absence de phényl-2 cyclopropanol résulte à la fois d'une faible réactivité du radical phényl-2 cyclopropyle vis-à-vis de la liaison O-O et d'une forte réactivité relative pour l'arrachement de l'hydrogène peroxydique ou de l'hydrogène du solvant.

2/ Arrachement de l'hydrogène peroxydique

Pour simplifier le système compétitif entre les réactions 5, 6 et 7 nous avons utilisé un solvant non donneur d'hydrogène afin de supprimer la réaction 7.

En solution 2 M dans le benzène le peracide phényl-2 cyclopropane carboxylique donne principalement l'acide correspondant et de faibles quantités de phényl-2 cyclopropane. Ici les résultats s'expliquent d'après le schéma II précédemment proposé (9) (10). Le radical $Y\cdot$ formé par les étapes 3 et 4 réagit selon 6 (formation de YH) plutôt que selon 5 (absence de YOH) et ensuite le radical $YCO_3\cdot$ conduit à l'aldéhyde (réactions 8 et 9) lequel donne l'acide YCO_2H par réaction avec le peracide (15).

Schéma II



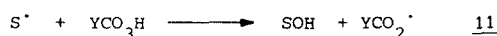
Précédemment (2) nous avons obtenu un résultat analogue dans les mêmes conditions avec le peracide bicyclo [2.2.1] heptane carboxylique-1 (0,04 mole de norbornane et 0,96 mole d'acide par mole de peracide) alors que, toujours dans ces mêmes conditions, le peracide adamantane carboxylique-1 produit quantitativement l'adamantanol-1.

Cela montre incontestablement que suivant la nature du radical $R\cdot$ celui-ci réagit soit sur

la liaison O-O du peracide soit sur l'hydrogène peroxydique. En l'occurrence les radicaux fortement hybridés tel que cyclopropyle, bicyclo [2.2.1] heptyle-1 et phényle réagissent sur l'hydrogène peroxydique et, en solution dans le benzène, orientent la décomposition des peracides en acides.

3/ Compétition entre l'arrachement d'un hydrogène du cyclohexane et l'hydrogène peroxydique.

A partir des résultats obtenus à différentes concentrations en peracide (voir tableau) on peut tirer des conclusions sur la compétition entre l'arrachement d'H par le radical phényl-2 cyclopropyle au solvant (schéma I) ou au peracide (schéma II). A faible concentration en peracide (0,1 M), en solution dans le cyclohexane on obtient des quantités importantes de phénylcyclopropane et de cyclohexanol (réactions 7 et 11)



Lorsque la concentration initiale en peracide dans le cyclohexane augmente les quantités de phénylcyclopropane et de cyclohexanol diminuent alors que celle de l'acide phénylcyclopropane carboxylique augmente, ce qui s'explique par la compétition entre les réactions 6 et 7.

Du point de vue thermochimique, la réaction 6 devrait être plus favorable que la réaction 7 puisque l'énergie de dissociation YCO_3-H est estimée à 88 kcal./mole (9) alors que celle de la liaison C-H du cyclohexane est de 97 Kcal./mole (17). Le rapport des quantités de phénylcyclopropane formé selon 6 et 7 est respectivement de 0,05 - 0,13 et 2,75 pour les concentrations de 0,1 - 2 et 5 M. Quand on augmente la concentration en peracide on favorise la réaction 6 et oriente le processus de décomposition vers le schéma II.

A une concentration de 5 M en peracide nous avons alors environ 2 moles de cyclohexane pour 1 mole de peracide ; les quantités relatives de phénylcyclopropane et de cyclohexanol formés nous indiquent effectivement que le radical phénylcyclopropyle arrache l'H du peracide plus rapidement que celui du cyclohexane.

CONCLUSION

Les résultats obtenus, au cours de ce travail permettent de tirer deux conclusions :

1/ le radical cyclopropyle du fait de sa structure n'est pas suffisamment nucléophile vis-à-vis du peracide pour réagir sur la liaison O-O et permettre l'acte réactionnel. Par rapport aux radicaux précédemment étudiés, nous pouvons dire que la nucléophilie du radical cyclopropyle est inférieure à celle du radical bicyclo [2.2.1] heptyle-1 (2) et semblable à celle du radical phényle (9).

2/ Comme nous l'avons déjà montré pour les radicaux alcoxy et $\dot{C}Cl_3$ (9) (10) un radical peu nucléophile, vis-à-vis du peracide réagit par arrachement de l'hydrogène peroxydique. De plus, nous avons montré qu'il y a compétition entre l'arrachement d'hydrogène au peracide et à un hydrocarbure, ce qui s'explique en considérant les énergies de liaisons rompues.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le cyclohexane et le benzène utilisés sont de qualité "spectroscopique". Les analyses CPG ont été effectuées avec un appareil GIRDEL-75 et les spectres IR, en solution dans CCl_4 , avec un appareil HITACHI-EPI C2. Les spectres de masse ont été exécutés, en couplage avec la CPG sur colonne capillaire, avec un appareil NERMAG type R. 10-10*. Les indices de peroxyde sont déterminés par iodométrie (20).

Acides phényl-2 cyclopropane carboxyliques cis et trans

Le chlorure d'acide trans est un produit commercial (Aldrich). Les esters éthyliques des acides cis et trans sont obtenus par la méthode classique (21) par réaction du diazoacétate d'éthyle sur le styrène ; le mélange obtenu (esters trans/cis = 60/40) est séparé par distillation sur colonne à bande tournante ; on obtient ainsi l'ester trans (Eb/g = 123° C) et l'ester cis (Eb/g = 129-130° C) avec des puretés de 97-98 %. On peut également séparer les deux esters stéréoisomères par chromatographie sur colonne ; avec un mélange Hexane/diethylether 95/5, l'ester trans est élué le premier sur alumine et le second sur silice. La pureté des esters est vérifiée par CPG (Silar RC/15 %/3,6 m/160° C) ; l'ester cis est élué le premier ($t_{r,trans}/t_{r,cis} = 1,1$). Chacun des esters est saponifié par KOH/EtOH - 1 N et les acides correspondants isolés sont recristallisés dans le pentane. Acide phénylcyclopropane carboxylique cis F = 106,5-107° C (lit. (18a) F = 106,5-107° C) et trans F = 90,5-91,5° C (lit. (18a) F = 90,5-91,5° C).

* Nous remercions vivement le Prof. JULLIEN et le Dr PECHINEY (Orsay) de nous avoir donné la possibilité d'obtenir ces spectres.

Peracides phényl-2 cyclopropane carboxylique cis et trans

On utilise la méthode décrite par SWERN (22) ; on dissout 0,5 g d'acide (3×10^{-3} mole) dans 4 cm^3 de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ contenant 10% H_2O (23) ; à cette solution refroidie à 0°C par un bain de glace, on ajoute goutte à goutte 2 cm^3 H_2O_2 à 85% tout en agitant. Ensuite on laisse la solution revenir à la température ambiante et poursuit la réaction pendant 3 à 4 h tout en agitant. Le peracide est extrait au dichlorométhane ; après lavage avec une solution saturée et refroidie de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ et séchage sur SO_4Na_2 le solvant est évaporé. Le résidu est recristallisé 1 fois dans l'hexane. On obtient ainsi un peracide à 99% de pureté.

Peracide cis F = $79-80^\circ \text{C}$ (décomp.)

Peracide trans F = $70-72^\circ \text{C}$ (id°)

Décomposition du peracide phényl-2 cyclopropane carboxylique cis ou trans

Le peracide est dissout à froid, à la concentration voulue ($0,1$ à 5 mole/l) dans 10 cm^3 de cyclohexane, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Le ballon est plongé toujours à la même hauteur dans un bain thermostaté dont la température est fixée à $100 \pm 1^\circ \text{C}$, de façon à avoir une ébullition franche et rapide pour éliminer correctement l'oxygène. La disparition du peracide est suivie par prélèvement ($0,5 \text{ cm}^3$) et détermination de IP. Après 4 h environ d'ébullition le peracide est complètement décomposé. Sur une partie aliquote on ajoute en quantité pesée du n-décanol comme témoin interne, effectue l'estérification par CH_2N_2 et procède à l'analyse par CPG (Silar 5C - 15% - $3,60 \text{ m}$ - température colonne 180°C). Au préalable les coefficients de réponse par rapport au n-décanol ont été déterminés pour le cyclohexanol, le phénylcyclopropane et le phényl-2 cyclopropane carboxylate de méthyle.

Couplage CPG-SM

Après traitement par CH_2N_2 , l'analyse sur colonne capillaire (SIL - 5 - 25 m long - programmation de température $3^\circ/\text{min.}$) a montré, outre les pics correspondants au cyclohexanol, phénylcyclopropane et phényl-2 cyclopropane carboxylate de méthyle, la présence de 2 pics de faible intensité (2 à 3 %) après celui du phényl-2 cyclopropane. Le couplage avec la spectrométrie de masse ainsi que la comparaison avec des échantillons authentiques ont montré qu'il s'agit d'acétophénone et de benzoate de méthyle. Nous avons vérifié que l'acide phényl-2 cyclopropane carboxylique de départ ne contient pas ces produits.

Analyse par SM (dans l'ordre d'élution - seuls les fragments remarquables sont mentionnés) :

cyclohexanol : 100(15), 82(99).

Phénylcyclopropane : 118(100), 117(100),
115(100), 91(100).

acétophénone : 120(57), 105(100), 77(70),
43(40).

benzoate de méthyle : 136(43), 105(100),
77(49).

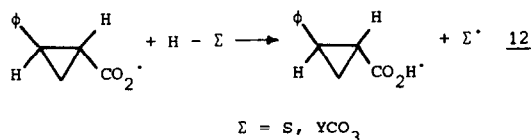
Phényl-2 cyclopropane carboxylate de méthyle :
176(44), 117(100).

* Nous remercions vivement l'Air Liquide pour la fourniture d' H_2O_2 à 85% .

Nous remercions vivement Madame A. Druilhe qui s'est chargée des analyses par CPG ainsi que M. Truong Dinh Thac et Mlle N. Gardonio qui ont participé à une partie du travail.

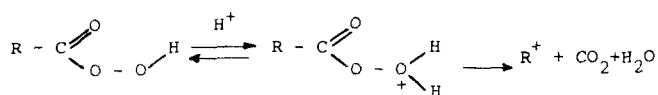
BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. FOSSEY, Thèse, Orsay, 1974.
- (2) J. FOSSEY et D. LEFORT, *Tetrahedron*, **36**, 1023 (1980).
- (3) T. SHONO et I. NISJIGUGHI, *Tetrahedron*, **30**, 2183 (1974).
- (4) A. STEFANI, L. CHUANG et H. TOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4168 (1970).
- (5) A. CLERICI, F. MINISCI et O. PORTA, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1699 (1974).
- (6) R. FESSENDEN et R. SCHULER, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963).
- (7) a) J. JACOBUS et D. PENSAK, *J.C.S. Chem. Comm.*, 400 (1969)
b) M. DEWAR et J. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3652 (1969).
c) L. ALTMAN et B. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5163 (1969).
d) K. KOBAYASHI et J. LAMBERT, *J. Org. Chem.*, **42**, 1254 (1977).
- (8) J. FOSSEY, J. SORBA et F. BERNARDI, résultats non publiés.
- (9) J. SORBA, J. FOSSEY, J.Y. NEDELEC et D. LEFORT, *Tetrahedron*, **35**, 1509 (1979).
- (10) J. SORBA, J. FOSSEY, D. LEFORT et J.Y. NEDELEC, *Tetrahedron*, **37**, 69 (1981).
- (11) L. SILBERT, E. SIEGEL et D. SWERN, *J. Org. Chem.*, **27**, 1236 (1962).
- (12) J.Y. NEDELEC, J. SORBA et D. LEFORT, *Synthesis*, 823 (1976).
- (13) D. LEFORT, J. SORBA et D. ROUILLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 2219 (1961).
- (14) J. FOSSEY, *Tetrahedron Letters*, 1127 (1973)
- (15) J. FOSSEY, M. GRUSSELLE et D. LEFORT, *Bull. Soc. Chim.* 2635 (1971).
- (16) M. BAGHAL-VAYJOEE et S. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2838 (1979).
- (17) J. KERR, *Chem. Rev.*, **66**, 465 (1966).
- (18) Pour expliquer la formation de l'acide YCO_2H on peut supposer que le radical phényl-2 cyclopropyle-1 carboxyle, dont la vitesse de décarboxylation serait lente (19), effectue une réaction d'arrachement d'hydrogène au cyclohexane ou au peracide 12. Bien que nous ne puissions totalement



exclure cette dernière réaction, le fait d'obtenir $0,79$ mole de phénylcyclopropane quand on opère à une concentration de $0,1$ mole/l de peracide, nous indique que la vitesse de décarboxylation est relativement rapide.

- (19) a) G. GRIEG et J. THYNNE, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2196 (1967).
 b) C. DESCOINS, M. JULIA et HUYNH VAN SANG *Bull. Soc. Chim.*, 2037 (1968).
 c) J. KOCHI et A. BEMIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 4038 (1968).
- (20) R. JOHNSON et I. SIDDIQUI, *The Determination of Organic Peroxides*, Pergamon Press, Oxford (1970).
- (21) a) C. DEPUY, G. DAPPEN, K. ELLERS et R. KLEIN, *J. Org. Chem.*, 29, 2813 (1964).
 b) *Organic Syntheses*, 50, 94.
- (22) W. PARKER, C. RICCIUTI, C. OGG et D. SWERN *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 4037 (1955).
- (23) Le rôle de l'eau est important ; nous avons observé en effet que pour la préparation de certains peracides la dissolution de l'acide dans $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ pur conduit par addition de H_2O_2 à des réactions secondaires. On peut supposer une réaction du type :



La présence d'un peu d'eau éviterait alors la formation du peracide protoné.