

DÉCOMPOSITION DU PERCARBONATE DE O,O-t-BUTYLE ET O-ISOPROPÉNYLE EN SOLUTION—2

ACÉTONYLATION DE CYCLANONES ET OXACYCLANES

R. JAOUHARI et B. MAILLARD

Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex, France

et

C. FILLIATRE et J. J. VILLENAVE*

Laboratoire de Chimie Appliquée et Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex, France

(Received in France 5 July 1982)

Résumé—La décomposition du percarbonate de O,O-t-butyle et O-isopropényle dans des cyclanones ou des oxacyclanes conduit à la formation de dérivés acétonylés de ces solvants. Le mécanisme réactionnel fait intervenir l'addition sur la double liaison du percarbonate de radicaux issus du solvant mais, suivant la nature de ce dernier, des différences se manifestent au niveau de l'orientation du processus global. Avec les oxacyclanes, les proportions respectives de dérivés acétonylés en α -, β - et γ - de l'hétéroatome paraissent refléter la réactivité des radicaux t-butoxyle vis-à-vis des différents sommets de la molécule de solvant. Avec les cétones au contraire, des réactions de transfert entre radicaux en β ou γ et positions en α du carbonyle font que les proportions de dérivés α -, β - ou γ -acétonylés varient avec la concentration du milieu en percarbonate; quand celle-ci est forte, les isomères β et γ représentent jusqu'à 25% de la fraction acétonylée mais, quand elle est faible, l'isomère α est obtenu pratiquement seul.

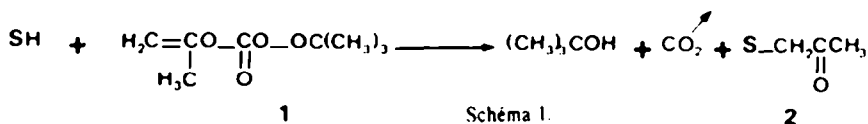
Abstract—The decomposition of O,O-*tert*-butyl and O-isopropenyl peroxy carbonate in cyclanones and oxacyclanes leads to acetylated derivatives of these solvents. Although the reaction mechanism involves in both cases the addition of free radicals derived from solvent to the double bond of the peroxy carbonate, the orientation of the whole process depends on the solvent. In the case of oxacyclanes the relative ratios of α -, β - and γ - (with regard to the heteroatom) acetylated products are likely to express the reactivity of t-butoxy radicals towards the different carbon atoms of the solvent. On the contrary, in the case of cyclanones transfer reactions occur from β - or γ -radicals (with regard to the carbonyl group) to α -carbon atoms of other solvent molecules and the relative ratios of α -, β - and γ -acetylated products depend on the peroxy carbonate concentration: when it is high, about 25% β and γ isomers are formed; when it is low, only the α isomer is obtained.

Au cours d'une étude sur la décomposition du percarbonate de O,O-t-butyle et O-isopropényle 1 en solution dans les cyclanes,¹ nous avons mis en évidence le comportement tout à fait particulier de cet amorceur radicalaire. En effet, les produits majoritaires de la réaction globale (Schéma 1) dérivent d'un processus en chaîne faisant intervenir des séquences de deux étapes: (a) transfert de radicaux t-butoxyle au solvant (SH) donnant l'alcool *t*-butylique et des radicaux S \cdot ; et (b) addition de ces radicaux S \cdot sur la double liaison du percarbonate suivie de la décomposition du radical adduit obtenu pour donner de l'anhydride carbonique, un dérivé acétonylé du solvant 2 et des radicaux t-butoxyle qui, ainsi régénérés, permettent la poursuite de la réaction en chaîne.

La phase d'amorçage du processus en chaîne correspond à la thermolyse du percarbonate 1 en anhydride

carbonique et radicaux t-butoxyle et acétonyle. Les autres produits peuvent être attribués au transfert au solvant de radicaux acétonyle ou au phénomène de scission en β des radicaux t-butoxyle (acétone), à une réaction de propagation parasite, l'addition de radicaux acétonyle sur la double liaison du percarbonate (acétonylacétone) ou à des terminaisons (déhédrodimère du solvant).

Avec d'autres solvants que les cyclanes, nous avons pu nous rendre compte que le phénomène, assez général, se produit avec tous les substrats capables de donner lieu à des réactions d'addition radicalaire aux alcènes, essentiellement acides et dérivés, cétones et éthers. Ceci nous a amenés à proposer l'action du percarbonate 1 comme méthode d'acétonylation par voie radicalaire de divers substrats.² Nous nous sommes cependant aperçus, en opérant dans des mélanges de cyclanes, que le déroule-



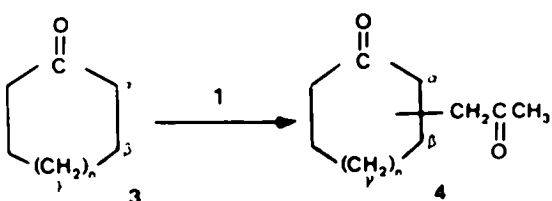
ment du processus pouvait être largement influencé par l'intervention, avant l'addition sur la double liaison du percarbonate 1, de réactions de transfert de radicaux S₁ au co-solvant S₂H.¹

Des transferts du même type pouvant se manifester de manière plus ou moins sensible dans d'autres milieux, nous avons décidé d'envisager ce problème et nous avons trouvé particulièrement intéressants le cas des cyclanones 3 et celui des oxacyclanes 5. Avec les premières, nous avons mis en évidence l'existence de transferts de radicaux en β ou γ aux positions en α du carbonyle des molécules de solvant; en nous appuyant sur ces transferts, nous avons pu jouer sur l'orientation de l'acétylation. Cette possibilité ne nous a pas été offerte avec les éthers cycliques pour lesquels nous pensons que les transferts β ou γ vers α ne se produisent pas.

C'est à l'étude détaillée de la décomposition du percarbonate 1 dans les cyclanones et les oxacyclanes que nous avons consacré le présent mémoire.

Décomposition du percarbonate 1 dans les cyclanones 3

Suivant les données de la littérature,^{3,5} les produits des réactions d'addition radicalaire aux alcènes correspondent, pour les cétones, essentiellement à l'arrachement d'un hydrogène en α du carbonyle. Dans ces conditions, nous attendions que la décomposition du percarbonate 1 en solution dans la cyclopentanone 3a, la cyclohexanone 3b, la cycloheptanone 3c et la cyclooctanone 3d conduise surtout aux dérivés α-acétylés, respectivement α-4a, α-4b, α-4c et α-4d. En fait, nous avons constaté que les dérivés acétylés sur les sommets en β ou γ du carbonyle étaient également présents dans la majorité des cas (Schéma 2).



- a : n = 0 α-4a et β-4a
 b : n = 1 α-4b, β-4b et γ-4c
 c : n = 2 α-4c, β-4c et γ-4c
 d : n = 3 α-4d

Schéma 2.

Nous avons adopté les mêmes conditions opératoires que dans le cas des cyclanes (130°; 2,5 h) pour être assurés que le percarbonate était totalement décomposé. Dans les mélanges réactionnels, nous nous sommes surtout intéressés aux fractions acétylées mais l'analyse chromatographique (CPV) nous a néanmoins permis de vérifier que les "bilans" en fractions t-butoxyle (t-butanol et une partie de l'acétone) et en fractions isopropényle (acétylacétone, dérivé acétylé du solvant et l'autre partie de l'acétone) du percarbonate étaient pratiquement quantitatifs (au moins 90%). Cette analyse nous a également conduits à évaluer le taux de transformation τ (%) du percarbonate 1 en dérivés acétylés du solvant 4 (quantité totale de ces derniers par rapport à celle de percarbonate mise en jeu).

Les dérivés acétylés 4 ont été isolés des mélanges réactionnels par distillation, et, après pesée, un rendement (par rapport au percarbonate) (Rdt en %) a pu être déterminé. Enfin, l'analyse des fractions acétylées a été réalisée en spectrométrie de RMN ¹³C après que nous ayons mis au point une méthode d'identification des dérivés α-, β- et γ-acétylés dans leurs mélanges.⁶

Dans le Tableau 1, nous avons rassemblé les résultats (τ%, Rdt%, % relatifs des dérivés α-, β- et γ-acétylés) pour des décompositions effectuées avec des proportions molaires respectives de cyclanone 3 et de percarbonate 1 égales à 5/1; une étude systématique, nous a, en effet, montré que ces proportions permettaient d'obtenir les meilleurs taux de transformation τ possibles.

Nous avons déjà précisé que l'obtention de produits correspondant à l'arrachement d'hydrogène sur les carbones en β ou γ du carbonyle n'est pas tellement courante dans les réactions d'addition radicalaire des cyclanones. Une étude de la décomposition du peroxyde de di-t-butyle dans la cyclohexanone⁷ a d'ailleurs montré que vis-à-vis de l'arrachement d'hydrogène par les radicaux t-butoxyle, les positions α apparaissent dix fois plus réactives que leurs homologues β ou γ. Nos propres résultats ne sont pas en contradiction avec cette constatation mais on se rend compte, avec les cyclanones 3a, 3b et surtout 3c que, dans notre cas, la réactivité apparente des sommets β et γ n'est pas négligeable et c'est plutôt la cyclooctanone 3d qui paraît constituer un cas particulier puisque nous n'obtenons que son dérivé α-substitué. Si l'on se réfère au cas des cyclanes,¹ où le cyclooctane était déjà le moins réactif vis-à-vis des radicaux t-butoxyle (les radicaux cyclooctyle étant, en contrepartie, ceux qui s'additionnaient le plus rapidement sur la double liaison), on est tenté de penser à une certaine sélectivité de l'arrachement d'hydrogène en position α de la cyclooctanone.

Tableau 1. Dérivés acétylés obtenus au cours de la décomposition du percarbonate 1 (1 mol) dans des cyclanones (5 mol)

substrat	τ (%)	Rdt (%)	dérivés acétylés	
			α (%)	β + γ (%)
3a	66	56	89	11 (β seul)
3b	60	51	88	12 (β + γ)
3c	54	49	75	25 (15 + 10)
3d	46	40	99	traces

Une autre constatation qui peut être faite à l'examen du Tableau 1 est la diminution du rendement global en relation avec la taille du cycle. En chimie radicalaire, on exprime souvent la réactivité d'un composé vis-à-vis des radicaux t-butoxyle par le rapport, à température donnée, entre les quantités de t-butanol (produit d'arrachement) et d'acétone (produit de la scission en β des radicaux). Dans notre étude, une telle évaluation serait dépourvue de sens dans la mesure où l'acétone peut également résulter de l'arrachement d'hydrogène par des radicaux acétonyle. Pour cette raison, nous avons cherché à estimer les réactivités en décomposant le peroxyde de di-t-butyle (130°; 18 h; rapport solvant/péroxyde = 10/1) dans les différentes cyclanones envisagées. Les rapports t-butanol/acétone observés (86/14) montrent que les rendements en acétonyl-cyclanones rapportées dans le Tableau 1 ne sont pas en désaccord avec le comportement des cétones vis-à-vis des radicaux t-butoxyle.

Orientation de l'acétylation des cyclanones. Lors de la détermination des proportions relatives optimales de cyclanone et de percarbonate 1, nous nous sommes heurtés à un problème particulier, la variation des proportions relatives de dérivés α -, β - et γ -acétylés avec la concentration du milieu en percarbonate. Reprenant ce problème, nous avons obtenu les résultats consignés dans le Tableau 2.

Ce Tableau 2 montre que, mis à part le cas particulier déjà signalé que constitue la cyclooctanone, la proportion des dérivés β - et γ -acétylés a tendance à augmenter quand on diminue l'excès de substrat par rapport au percarbonate 1. Ceci est très surprenant dans la mesure où la sélectivité d'attaque des radicaux t-butoxyle vis-à-vis de différents sommets d'un même substrat ne peut pas dépendre de la quantité de celui-ci pas plus que les aptitudes relatives des radicaux isomères à s'additionner sur la double liaison du percarbonate ne peuvent être directement liées à la concentration de ce dernier. Dans ces conditions, il nous fallait chercher une explication dans des évolutions particulières de radicaux cyclanonyl formés lors de l'arrachement d'hydrogène par les t-butoxyle.

Dans le cas des cyclanes,¹ nous avons mis en évidence la possibilité pour un radical cyclanyle S_i d'effectuer un transfert à un cyclane S₂H avant de s'additionner sur la double liaison du percarbonate. On peut faire une hypothèse du même type dans le cas des cyclanones et

admettre comme possible le transfert d'un radical β - ou γ -cyclanonyl à la position en α du carbonyle de la même molécule (transfert intramoléculaire) ou d'une autre molécule (transfert intermoléculaire) de cyclanone; ces transferts se produiraient à des vitesses respectives:

$$v_{i,\alpha} = k_{i,\alpha} [S_{\beta\text{ou}\gamma}] \quad \text{et} \quad v_{i,\alpha} = k_{i,\alpha} [S_{\beta\text{ou}\gamma}][SH]$$

alors que l'addition des radicaux β ou γ aurait pour vitesse:

$$v_{\text{ad}} = k_{\text{ad}} [S_{\beta\text{ou}\gamma}][1]$$

A partir de ces relations, on peut comprendre que la vitesse d'addition diminue, par rapport à celle du transfert, avec la concentration en percarbonate et, donc, que les proportions de dérivés β - ou γ -acétylés diminuent quand on augmente la dilution. Notons que les proportions élevées de dérivé β obtenues avec la cycloheptanone rendent peu vraisemblable l'hypothèse de transferts intramoléculaires; c'est, en effet, avec le cycle à sept chaînons que ce type de transfert devrait être le plus favorisé (échange 1→5, favorable, contre échanges 1→3 ou 1→4, plus difficiles, dans les autres cas).

Le fait d'admettre l'existence de transferts implique que l'on différencie deux types de sommets dans les cyclanones, d'une part les positions α , affectées par le voisinage du carbonyle, d'autre part les positions β et γ qui semblent assez proches de méthylènes de cyclanes. Il nous a paru alors intéressant d'envisager la décomposition du percarbonate 1 dans des mélanges équimoléculaires de cyclanones 3 et de cyclanes Σ_n -H.

Dans tous les cas envisagés, nous avons trouvé beaucoup plus de dérivé α -acétylé de la cyclanone α -4 que d'acétylcyclane Σ_n -2 comme l'indiquent les résultats ci-dessous (rapports des quantités d'acétylcyclane et acétylcyclanone pour des décompositions du percarbonate 1 réalisées à 130° pendant 2,5 h avec des proportions relatives 3/ Σ_n -H/1 égales à 5/5/1).

$$\begin{aligned} \text{Cycles en C}_7 & \quad \Sigma_7\text{-2}/\alpha\text{-4a} = 1/7 \\ \text{Cycles en C}_8 & \quad \Sigma_8\text{-2}/\alpha\text{-4b} = 1/4 \\ \text{Cycles en C}_7 & \quad \Sigma_7\text{-2}/\alpha\text{-4c} = 1/2 \\ \text{Cycles en C}_8 & \quad \Sigma_8\text{-2}/\alpha\text{-4d} = 1/4 \end{aligned}$$

Dans la mesure où nous avons observé que les ren-

Tableau 2. Variation des proportions relatives des dérivés α -, β - et γ -acétylés des cyclanones avec la concentration en percarbonate 1

3/1	50/1	10/1	5/1	2/1
α -4a	> 99 %	95 %	89 %	77 %
β -4a	traces	5 %	11 %	23 %
α -4b	98 %	95 %	88 %	70 %
β - et γ -4b	2 %	5 %	12 %	30 %
α -4c	> 99 %	83 %	75 %	62 %
β - et γ -4c	traces	17 %	25 %	38 %
α -4d	100 %	100 %	> 99 %	-
β - et γ -4d	-	-	traces	-

dements des réactions étaient nettement inférieurs à ceux obtenus avec les cyclanes ou les cyclanones utilisés seuls, il n'est pas possible de tirer des conclusions définitives à partir de données précédentes (les radicaux libres doivent, en effet, subir d'autres réactions que transferts ou additions). Cependant, nous pouvons nous appuyer sur le fait que le rapport $\Sigma_6-2/\alpha-4b$ atteint à peine 1/2 avec des proportions relatives $3b/\Sigma_6-H/1$ égales à 5/50/1 pour considérer que les décompositions du percarbonate 1 dans les mélanges cyclane/cyclanone apportent des raisons supplémentaires d'admettre l'existence de transferts des radicaux type cyclanyle aux sommets en α du carbonyle des cétones.

Nous pouvons noter que l'existence de transferts de radicaux carbonés vers la position en α du carbonyle des cyclanones, déficitaire en électrons, est en accord avec un comportement plutôt nucléophile de ces radicaux. En ce qui concerne les radicaux *t*-butoxyle, qui possèdent plutôt un caractère électrophile,⁸ on pourrait attendre que leur attaque porte préférentiellement sur les cyclanes ou sur les positions β et γ des cyclanones. Toutefois, ceci supposerait que l'effet de polarité soit déterminant dans le transfert et, donc, que l'on ne prenne en compte ni les effets enthalpiques (forces de liaison), ni les effets stériques alors qu'aucun élément expérimental ne nous amène à cette conclusion et que nous avons vu que l'existence même des transferts tend à "effacer" les conséquences de l'action des radicaux *t*-butoxyle.

Avec les cyclanones comme avec les cyclanes, nous avons cherché une confirmation de l'aptitude des radicaux *S'* au transfert en étudiant la décomposition du percarbonate 1 dans des mélanges binaires équimoléculaires (cyclanone 3d/cyclanone 3j/1 = 5/5/1; 130°; 2,5 h). Nous avons observé ici aussi que la cyclooctanone 3d, qui apparaissait comme la cyclanone la moins réactive, est celle qui donne la plus grande proportion de dérivé acétylé lors des compétitions avec ses homologues 3a, 3b et 3c ($\alpha-4d/\alpha-4a$, $\alpha-4d/\alpha-4b$ ou $\alpha-4d/\alpha-4c = 2/1$; les inversions de réactivité sont moins nettes entre les autres cyclanones).

Décomposition du percarbonate 1 dans des oxacyclanes 5

En dépit de la réactivité estimée moyenne des oxacyclanes lors des additions radicalaires,⁹ nous avons pu accéder aux dérivés acétylés en soumettant à l'action du percarbonate 1 le tétrahydrofurane 5a, le tétrahydropyranne 5b, l'oxépane 5c et le dioxanne-1,4 5b' (Schéma 3).

Nous avons opéré de la même manière que dans le cas des cyclanones et l'analyse CPV nous a permis d'évaluer les taux de transformation τ (%) du percarbonate 1 en

dérivés acétylés du solvant; une fois ces derniers isolés des mélanges réactionnels par distillation, un rendement (par rapport à 1) Rdt (%) a été déterminé. Nous avons fait ici aussi appel à la méthode d'identification des dérivés α -, β - et γ -acétylés dans leurs mélanges que nous avons évoquée dans le cas des cyclanones.⁸

Le Tableau 3 (τ %, Rdt% et % relatifs des dérivés α -, β - et γ -acétylés) a été établi pour des décompositions effectuées avec des proportions molaires respectives d'oxacyclane et percarbonate 1 de 5/1 (taux de transformation les meilleurs possibles dans ces conditions). A son propos, nous pouvons noter que la quasi absence de dérivé β -substitué du tétrahydrofurane ou la présence de proportions "intéressantes" de dérivés β - et γ -substitués du tétrahydropyranne sont en accord avec les observations faites au cours de diverses études sur l'addition radicalaire des oxacyclanes.^{9,10} En ce qui concerne le dioxanne-1,4 5b', le rendement relativement élevé s'explique par l'équivalence des quatre atomes de carbone du cycle.

Orientation de l'acétylation des oxacyclanes. Parallèlement à l'étude faite avec les cyclanones, nous avons recherché une éventuelle influence de la concentration du milieu en percarbonate sur les proportions relatives des dérivés α -, β - et γ -acétylés.

La constatation immédiate que l'on peut faire sur les données du Tableau 4 est que les proportions relatives des isomères α -, β -, et γ -acétylés ne sont pas affectées par le rapport substrat/percarbonate au contraire de ce qui était observé avec les cyclanones. En admettant encore que l'aptitude à l'arrachement d'hydrogène des radicaux *t*-butoxyle et celle à l'addition des radicaux oxacyclanyle ne dépendent pas des concentrations, on peut penser que le phénomène de transfert des radicaux β - ou γ -oxacyclanyle au méthylène en position α d'une autre molécule d'oxacyclane ne se manifeste pas ou, tout au moins, que la vitesse de ce transfert est inférieure à celle de l'addition sur la double liaison pour toutes les concentrations en percarbonate 1 envisagées; ainsi, les dérivés α -, β - et γ -acétylés seraient essentiellement les images de l'étape de transfert des radicaux *t*-butoxyle à l'oxacyclane.

Comme dans le cas des cyclanones, nous avons envisagé la décomposition du percarbonate 1 dans des mélanges binaires équimoléculaires d'oxacyclanes 5 et de cyclanes Σ_n-H . Nous avons obtenu les quantités relatives suivantes de dérivés acétylés (pour des proportions initiales 5/ $\Sigma_n-H/1$ égales à 5/5/1):

$$\begin{aligned} \text{Cycles à 5 chaînons: } \Sigma_5-2/\alpha-6a &= 1/3 \\ \Sigma_6-2/\alpha-6b &= 1,7/1 \\ \Sigma_7-2/\alpha-6c &= 2,2/1 \end{aligned}$$

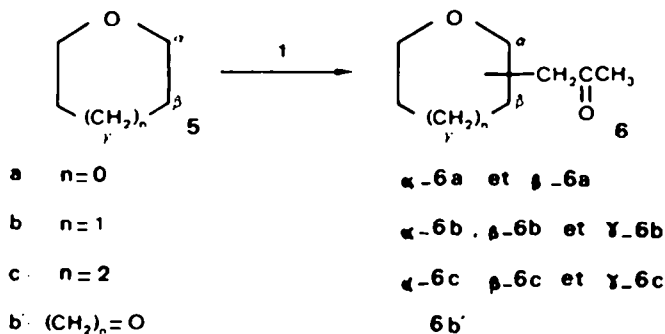


Schéma 3.

Tableau 3. Dérivés acétonylés obtenus au cours de la décomposition du percarbonate 1 (1 mol) dans des oxacyclanes (5 mol)

substrat	γ (%)	Rdt (%)	dérivés acétonylés	
			α (%)	$\beta + \gamma$ (%)
5a	31	25	98	2
5b	40	33	84	16 (9 + 7)
5c	36	29	78	22 (11 + 11)
5b'	47	40	100	-

Tableau 4. Variation des proportions relatives des dérivés α -, β - et γ -acétonylés des oxacyclanes avec la concentration en percarbonate 1

dérivés acétonylés \ 5/1	50/1	20/1	10/1	5/1
α -6a	96 %	98 %	97 %	98 %
β -6a	4 %	2 %	3 %	2 %
α -6b	89 %	88 %	87 %	84 %
β - et γ -6b	11 %	12 %	13 %	16 %
α -6c	80 %	81 %	75 %	78 %
β - et γ -6c	20 %	19 %	25 %	22 %

Comme dans le cas des cyclanones, la diminution des rendements globaux nous empêche de tirer des conclusions définitives mais, au moins dans les deux derniers cas, il semble que les données expérimentales soient en accord avec l'absence de transferts des radicaux cyclanyle à la position α de l'oxacyclane.

Notons que nous avons également pensé, dans le cas des éthers 5b et 5c, à la possibilité d'existence de transferts "inverses" des radicaux oxacyclanyle vers le cyclane. Nous avons éliminé cette hypothèse après avoir décomposé le percarbonate 1 dans des mélanges enrichis en oxacyclane ($S/\Sigma_n-H/1 = 25/5/1$) et obtenu des proportions croissantes d'oxacyclane α -acétonylé (par exemple, $\Sigma_n-2/\alpha-6b$ de l'ordre de 1/3); en effet, la multiplication par 5 de la quantité d'oxacyclane entraîne une multiplication, normale, par 5 ($5 \times 1/3 = 1,65$ contre 1,7) de la proportion relative de dérivé α -acétonylé.

Un dernier point qui nous semble appeler un examen particulier est le fait que, suivant les données expérimentales, le couple tétrahydrofurane 5a-cyclopentane Σ_n-H se comporte à l'inverse des autres. Ayant vérifié que c'est le mode d'évolution des radicaux cyclopentyle ou du cyclopentane qui doit être mis en cause (dans des compétitions entre cyclopentane et tétrahydropyranne ou oxépanne, ce sont aussi ces derniers qui donnent le plus de dérivés α -acétonylés), nous sommes tentés de faire l'hypothèse que les radicaux type cyclopentyle possèdent une aptitude exceptionnelle au transfert, même sur les sommets en α de l'hétéroatome de l'éther; ceci est d'ailleurs en accord avec la quasi-absence de dérivé β -acétonylé dans le cas du tétrahydrofurane.

Précisons qu'une étude récente¹¹ conduit, dans le cas des éthers, à ne pas avancer des arguments basés sur la seule polarité des radicaux libres pour expliquer l'ab-

sence ou la présence de réactions de transfert. En effet, on peut penser que c'est la plus ou moins grande possibilité d'établissement de la "délocalisation conjuguante"^{11,12} entre les paires d'électrons de l'oxygène et l'orbitale non liante du carbone en α qui rend celui-ci plus ou moins réactif lors de l'arrachement d'hydrogène par des radicaux; la réactivité se trouve ainsi liée à des effets "stéréoelectroniques".

En ce qui concerne les effets "électroniques", on peut invoquer, avec les oxacyclanes comme avec les cyclanones, la réactivité plus ou moins grande des radicaux carbonés vis-à-vis de sites appauvris ou enrichis en électrons. Il est bien évident qu'en fait le problème est plus complexe et que, pour une analyse fine, il faudrait tenir compte de l'aptitude des radicaux intermédiaires à s'additionner sur la double liaison. Nous pensons cependant que les radicaux α -oxacyclanyle peuvent avoir un comportement moins électrophile que leurs homologues α -cyclanonyle (en fonction des influences des groupes fonctionnels voisins) et, donc, que les deux types de réactivité (des t-butoxyle pour l'arrachement d'hydrogène et des radicaux S' pour l'addition sur la double liaison du percarbonate 1) sont susceptibles de jouer dans le même sens.

Pour illustrer cette remarque, nous avons envisagé la décomposition du percarbonate 1 dans des mélanges équimolaires de cyclanones et des oxacyclanes correspondants. Les proportions relatives des dérivés acétonylés que nous avons obtenues sont tout à fait en accord avec une large "supériorité" des cyclanones ($\alpha-4a/\alpha-6a$, $\alpha-4b/\alpha-6b$ et $\alpha-4c/\alpha-6c$ de l'ordre de 4/1). Comme les rendements sont, ici aussi, nettement plus faibles qu'avec les divers composés utilisés seuls, nous nous bornerons à la constatation expérimentale que nous

avons faite, conscients en outre qu'elle est en accord avec un raisonnement basé sur la seule polarité des radicaux alors que nous ne disposons pas d'éléments d'appréciation d'autres effets, par exemple stériques.

CONCLUSIONS

La décomposition du percarbonate de O,O-t-butyle et O-isopropényle dans les cyclanones permet d'accéder à des acétonylcyclanones et nous avons constaté que les proportions des isomères α , β et γ -acétonylés dépendent fortement des quantités relatives de cyclanone et de percarbonate. Quand celui-ci se trouve en solution diluée, des réactions de transfert du site radicalaire entre les différents types de sommets des molécules de cétone favorisent la formation des dérivés α -substitués. En jouant sur les conditions expérimentales, il est donc possible de rendre les réactions sélectives dans le sens de la formation de dicétones-1,4 ou bien de les orienter de manière à obtenir des proportions "intéressantes" de dicétones-1,5 et -1,6-isomères.

La décomposition du même percarbonate dans des éthers cycliques permet d'obtenir, toujours en une seule étape, les dérivés acétonylés correspondants. Ceci peut présenter un certain intérêt puisque des produits tels que les γ -cétéothers sont souvent difficilement accessibles par d'autres voies. Au contraire de ce qui se passe avec les cyclanones, les proportions relatives des éthers α -, β - et γ -acétonylés isomères ne dépendent pas de la concentration des milieux réactionnels en percarbonate. La réaction ne peut pas être orientée et il semble bien que

les quantités respectives de ses produits soient fixées par les réactivités des différents sommets des molécules vis-à-vis des radicaux t-butoxyle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Techniques utilisées

Les analyses CPV ont été réalisées sur un chromatographe Intersmat ICG 12 à ionisation de flamme; gaz vecteur: N_2 (débit $\sim 35 \text{ ml min}^{-1}$) équipé de colonnes d'acier inox (l = 1,50 m; ϕ intérieur = 2 mm) garnies de FFAP (10%) ou SE-52 (5%) sur Chromosorb W (80-100 mesh; AW; traité DMCS). Les dosages ont été réalisés suivant la méthode de l'étalon interne (benzoate d'éthyle).

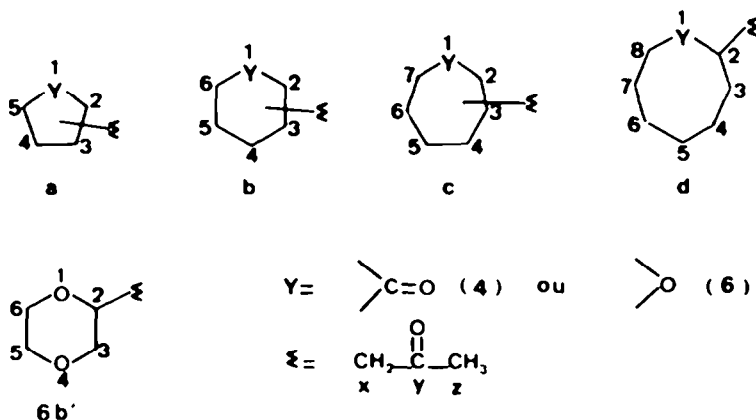
Les spectres de RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 60 fonctionnant à 15,08 MHz et équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12 [déplacements chimiques (δ , ppm, par rapport au TMS) mesurés pour des solutions dans $CDCl_3$ ou C_6D_6].

Protocole expérimental

Les décompositions du percarbonate 1 ont été étudiées dans les conditions déjà décrites dans le cas des cyclanes¹ (0,01 mole (~ 2 g) en solution dans la cyclanone ou l'oxacyclanane; réaction dans un autoclave à 130° pendant 2,5 h; séparation des produits légers et de l'excès de solvant par distillation). Les dérivés α -acétonylés d'une part, β - et γ -acétonylés en mélanges souillés de quantités plus ou moins grandes d'isomère α d'autre part, ont été séparés en chromatographie liquide-solide (alumine; élution pentane-benzène et benzène-éther). A partir des fractions acétonylées, les identifications ont été effectuées, à partir des spectres de RMN ^{13}C , suivant une méthode de calcul *a priori* des déplacements chimiques basée sur l'additivité des influences des

Tableau 5. Caractéristiques des dérivés acétonylés en RMN ^{13}C

	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_x	c_y	c_z
α -4a	219,9	44,9	29,5	20,8	37,7	-	-	-	43,2	206,7	29,9
β -4a	218,6	44,6	32,3	29,3	38,2	-	-	-	48,9	207,4	30,1
α -4b	211,1	46,5	34,0	25,3	27,9	41,8			43,2	207,1	30,2
β -4b	210,7	47,5	34,4	30,9	25,0	41,2			49,7	207,1	30,4
γ -4b	211,6	40,7	32,6	31,8	32,6	40,6			49,2	207,1	30,3
α -4c	214,4	46,7	29,5	29,0	31,3	23,6	43,4		46,1	207,3	30,0
β -4c	213,2	49,9	31,0	36,2	28,0	24,0	43,4		49,0	207,0	30,1
γ -4c	214,2	43,5	30,6	36,5	36,6	22,6	41,8		50,5	207,5	29,9
α -4d	212,9	46,7	31,3	29,2	29,6	23,7	29,6	43,3	46,0	206,1	29,3
α -6a	-	75,4	31,7	25,7	67,6	-	-	-	49,6	205,7	30,3
α -6b	-	74,5	32,0	23,7	26,2	67,8	-	-	50,3	205,4	30,6
β -6b	-	72,7	34,0	29,5	26,3	68,5	-	-	46,1	206,1	30,0
γ -6b	-	67,8	33,3	31,3	33,3	67,8	-	-	50,5	206,4	29,4
α -6c	-	75,9	36,1	26,3	26,6	31,3	68,8	-	50,5	205,3	30,5
β -6c	-	73,9	37,2	33,5	24,5	31,1	70,5	-	46,8	205,4	19,1
γ -6c	-	67,9	36,4	34,4	33,0	29,1	69,4	-	50,7	205,3	29,1
6b	-	72,0	70,6	-	66,8	66,4	-	-	45,4	204,8	30,2



différents groupes présents dans les molécules sur ces déplacements chimiques.⁶ Après les identifications, les dosages ont été réalisés en CPV.

Caractérisation des dérivés acétonylés

Acétonyl-2 cyclopentanone α -4a: $E_{b_{15}} = 120-122^\circ$; $n_D^{20} = 1,4628$ (Litt¹¹: $E_{b_{11}} = 112^\circ$, $n_D^{20} = 1,4632$). Acétonyl-3 cyclopentanone β -4a (Litt¹⁴: $E_{b_{0,01}} = 65^\circ$; $n_D^{20} = 1,4636$). Acétonyl-2 cyclohexanone α -4b: $E_{b_{15}} = 105-107^\circ$; $n_D^{20} = 1,4605$ (Litt¹¹: $E_{b_{11}} = 91-93^\circ$). Acétonyl-2 cycloheptanone α -4c: $E_{b_{0,1}} = 107-109^\circ$; $n_D^{20} = 1,4688$ (Litt¹⁶: $E_{b_{12}} = 128^\circ$; $n_D^{19} = 1,4700$). Acétonyl-2 cyclooctanone α -4d: $E_{b_{0,01}} = 104-105^\circ$; $n_D^{20} = 1,4795$. Acétonyl-2 tétrahydrofurane α -6a: $E_{b_{20}} = 70-72^\circ$; $n_D^{20} = 1,4538$ (Litt¹⁷: $E_{b_{11}} = 96^\circ$; $n_D^{23} = 1,4511$). Acétonyl-2 tétrahydropyranne α -6b: $E_{b_{15}} = 84-85^\circ$; $n_D^{20} = 1,4438$ (Litt¹⁸: $E_{b_{20}} = 92^\circ$; $n_D^{18} = 1,4450$). Acétonyl-2 oxépane α -6c: $E_{b_{0,2}} = 50-51^\circ$; $n_D^{20} = 1,4618$. Acétonyl dioxanne-1,4 6b': $E_{b_{20}} = 80-82^\circ$; $n_D^{20} = 1,4548$.

Pour les dérivés α -4d, α -6c et 6b', les résultats des microanalyses sont en accord à 0,3% près avec les valeurs calculées.

Principales caractéristiques des dérivés acétonylés en RMN ¹³C

Nous les avons rassemblées dans le Tableau 5, l'identification des différents sommets des molécules correspondant au Schéma 4.

Remerciements—Cette recherche a été rendue possible par la Société Nationale des Poudres et Explosifs qui a fourni, par l'intermédiaire de Messieurs S. Lecolier et J. P. Senet, le chloroformiate d'isopropényle matériau de base de la synthèse du percarbonate de O,O-t-butyle et O-isopropényle.

BIBLIOGRAPHIE

¹R. Jaouhari, C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Tetrahedron* **38**, 3137 (1982).
²R. Jaouhari, B. Maillard, C. Filliatre et J. J. Villenave, *Synthesis* **760** (1982).
³M. S. Kharasch, J. Kuderna et W. Nudenberg, *J. Org. Chem.* **18**, 1225 (1953) et travaux antérieurs.
⁴G. I. Nikishin et G. V. Somov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **876** (1965) et travaux antérieurs.
⁵R. Lalande, M. Cazaux et B. De Jeso, *C.R. Acad. Sci.* **289C**, 445 (1979).
⁶M. Baratchart, C. Filliatre, R. Jaouhari, J. J. Villenave, B. Barbe et M. Petraud, *Analisis* sous presse.
⁷K. Schwetlick et R. Spitz, *J. Prakt. Chem.* **30**, 218 (1965).
⁸C. Walling, *Bull. Soc. Chim. France* **1609** (1968).
⁹T. I. Wallace et J. J. Gritter, *J. Org. Chem.* **26**, 5256 (1961) et M. I. Shwikm et B. L. Lebedev, *Z. Chem.* **6**, 459 (1966).
¹⁰T. N. Abroskina, A. D. Sorokin, R. V. Kudryavtsev et Yu. N. Cherbukov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1823** (1974) et E. Montaudon, J. Thepenier et R. Lalande, *J. Heterocyclic Chem.* **16**, 105 (1979).
¹¹V. Malatesta et J. C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **47**, 1455 (1982).
¹²A. R. Gregory et V. Malatesta, *J. Org. Chem.* **45**, 122 (1980).
¹³R. Griot, *Helv. Chim. Acta* **42**, 67 (1952).
¹⁴R. Griot et T. Wagner Jauregg, *Ibid.* **42**, 121 (1959).
¹⁵H. F. Baumgarten, P. L. Greger et C. F. Villars, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6609 (1958).
¹⁶A. M. Islam et R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **3151** (1955).
¹⁷J. Huet, *Bull. Soc. Chim. France* **2677** (1964).
¹⁸J. Colonge et P. Gorbet, *Ibid.* **283** (1960).