

SUR LA DECARBOXYLATION THERMIQUE DES PERACIDES
t-BUTYL-4 CYCLOHEXANE CARBOXYLIQUES CIS ET TRANS

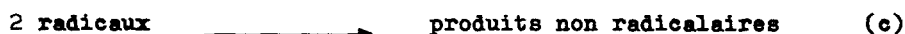
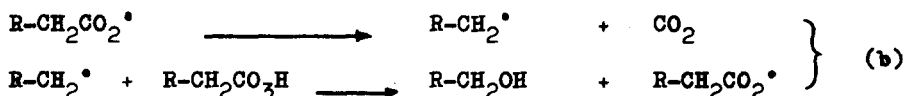
Michel GRUSELLE, Jacques FOSSEY et Daniel LEFORT

C.N.R.S. - Groupe de Recherche N° 12

2 rue H. Dunant, 94 - THIAIS

(Received in France 10 March 1970; received in UK for publication 27 April 1970)

Nous avons montré précédemment (1) que, dans certaines conditions de température et de solvant, les peracides aliphatiques supérieurs saturés pouvaient se décarboxyler en alcools correspondants. La nature des produits de réaction et l'influence très grande d'inhibiteurs comme l'hydroquinone et la p-benzoquinone justifiaient un processus radicalaire; par ailleurs, les résultats cinétiques de la décomposition de ces peracides laissaient supposer l'existence d'un phénomène induit (étape (b)) et nous avons alors proposé le mécanisme radicalaire en chaîne suivant :



Toutefois, un certain nombre de questions restaient posées, en particulier celle du déroulement stéréochimique de la réaction de propagation (b) (attaque du radical sur une molécule de peracide).

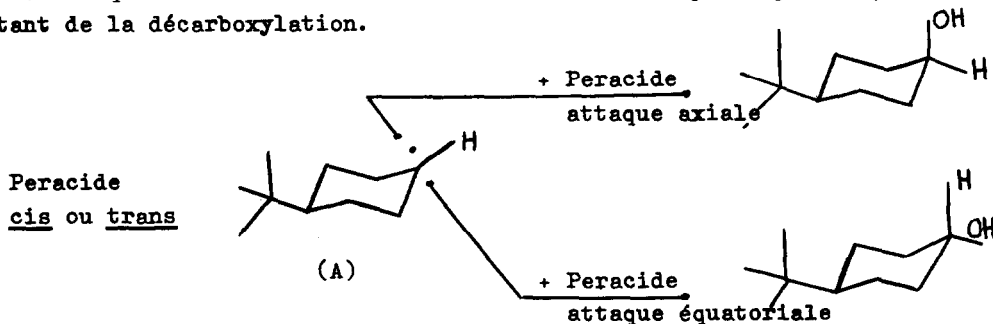
La décomposition des peracides t.butyl-4 cyclohexane carboxyliques cis et trans, dans des conditions opératoires analogues à celles décrites précédemment (1), conduit à un mélange de t.butyl-4 cyclohexanols cis et trans et l'interprétation des résultats résumés dans le tableau suivant nous a permis d'apporter quelques éléments de réponse à cette question.

Peracide	solvant (à ébullition)	concentration du peracide (mole/l.)	Alcools obtenus	
			Rdt global *	<u>cis/trans</u> **
<u>trans</u>	Hexane	0,250	77	80/20
	"	0,100	68	79/21
	Heptane	0,250	70	77/23
<u>cis</u>	Hexane	0,250	98	80/20
	"	0,100	97	81/19
	Heptane	0,250	95	79/21

* pourcentages exprimés par rapport au mélange réactionnel final

** rapport alcool cis / alcool trans

L'alcool cis résultant d'une attaque axiale est toujours obtenu en majorité et la composition du mélange réactionnel en alcools cis et trans est la même quel que soit le peracide de départ. Or l'alcool cis étant thermodynamiquement le moins stable, nous pouvons donc affirmer qu'il s'agit d'un mélange cinétique, que l'intermédiaire réactionnel est le même pour les deux peracides et que cet intermédiaire est le radical t.butyl-4 cyclohexyle (A) résultant de la décarboxylation.



La stéréosélectivité observée (attaque axiale préférentielle) est donc déterminée lors de l'attaque du radical (A) par une molécule de peracide; ce radical, ayant une structure plane (2), ou très proche de la planéité, peut être stériquement comparé à la t.butyl-4 cyclohexanone; les explications (3) proposées pour rendre compte de la stéréosélectivité de la réduction de cette cétone par les ions hydrures (attaque axiale préférentielle) et qui font intervenir des effets stériques et des effets de torsion lors de l'approche du réactif, expliquent très bien les résultats que nous obtenons, à condition toutefois d'admettre que le peracide, en réagissant sur

le radical (A) pour céder $\cdot\text{OH}$, se comporte comme un réactif très peu volumineux. Nous vérifierons prochainement cette conclusion en introduisant un substituant CH_3 axial en position 3.

En nous limitant aux réactions déjà étudiées, faisant intervenir des radicaux libres cyclohexyle, nous remarquerons que nos résultats concordent avec ceux observés lors de la réaction d'un radical t.butyl-4 cyclohexyle sur un hypochlorite d'alcoyle (4) (attaque axiale préférentielle) mais sont différents de ceux obtenus dans certains cas de réaction de Hunsdiecker (5) ou lors de l'addition du radical t.butyl-4 hydroxy-1 yle-1 cyclohexyle sur une oléfine (6) (addition équatoriale prédominante).

Signalons par ailleurs deux phénomènes que nous avons observés au cours de ce travail :

1°) le peracide cis se décompose environ 4 fois plus vite que son isomère trans (*) (mesure de la vitesse de disparition du peracide par détermination de l'indice de peroxyde).

2°) parallèlement à la réaction de décarboxylation en alcool, le peracide se transforme en acide de même configuration; cette réaction est plus importante pour l'isomère trans, ce qui explique la différence de rendement global en alcools obtenus à partir des deux peracides cis et trans.

L'interprétation de ces deux phénomènes, dont l'étude est en cours, sera donnée ultérieurement.

- Partie expérimentale.

Les acides t.butyl-4 cyclohexane carboxyliques cis et trans sont obtenus par hydrogénation catalytique de l'acide t.butyl-4 benzoïque (Pt) dans l'acide acétique, puis chaque isomère est séparé par cristallisations successives des sels d'ammonium et de sodium.

Les peracides correspondants sont préparés par la méthode de Swern (7), en solution dans l'acide méthane sulfonique.

Les indices de peroxydes sont effectués selon la méthode habituelle à l'iodure de potassium.

(*) Il est certain que l'augmentation de la vitesse de décomposition du peracide cis par rapport à celle du peracide trans résulte d'une assistance stérique lors de la rupture de la liaison axiale $-\text{C}-\text{C}^{\text{O}}$ au cours d'une étape lente de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) D. LEFORT, J. SORBA et D. ROUILLARD, Bull.Soc.Chim., 1961, 2219.
b) V. VOROBIEV, D. LEFORT, J. SORBA et D. ROUILLARD, Bull.Soc.Chim., 1962, 1577.
- (2) R.W. FESSENDEN, J.Phys.Chem., 1967, 71, 74.
- (3) M. CHEREST, H. FELKIN et N. PRUDENT, Tetrahedron Letters, 1968, 2199.
M. CHEREST et H. FELKIN, Tetrahedron Letters, 1968, 2205.
- (4) F.D. GREENE, C. CHU et J. WALIA, J.Org.Chem., 1964, 29, 1285.
- (5) F.R. JENSEN, L.H. GALE et J.E. RODGERS, J.amer.chem.Soc., 1968, 90 : 21, 5793.
- (6) R.J. GRITTER et R.J. ALBERS, J.Org.Chem., 1964, 29, 728.
- (7) W. PARKER, C. RICCIUTI, C. OGG et D. SWERN, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 4037.