

SYNTHESE D'ALDEHYDES γ -FONCTIONNELS PAR VOIE RADICALEIRE

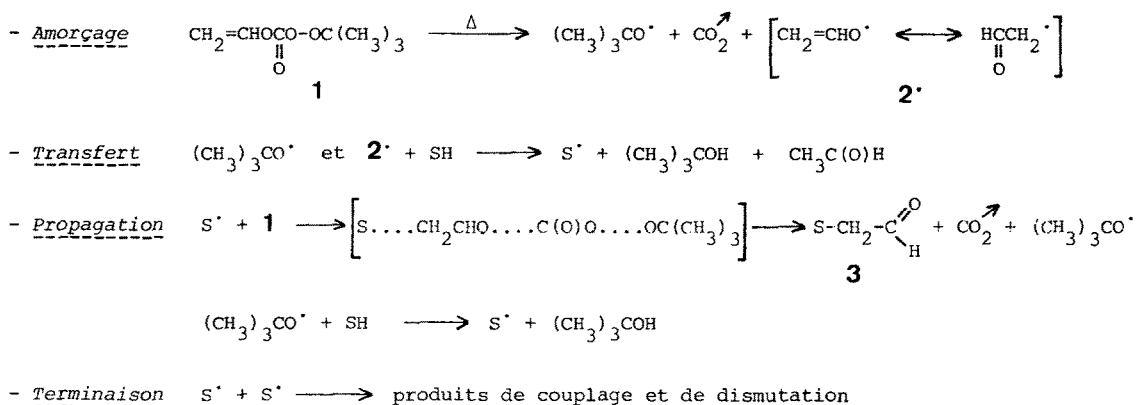
Claude Filliatre, Michel Baratchart, Jean-Jacques Villenave* et Rabih Jaouhari

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

Abstract : The addition of radicals issued from the solvent to the double bond of O,O-t-butyl and O-vinyl peroxy carbonate results on the free-radical induced decomposition of this peroxy-ester and offers an original synthetic route for γ -functional aldehydes.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons mis au point une méthode d'acétylation, basée sur la décomposition induite du percarbonate de O,O-t-butyle et O-isopropényle, s'appliquant à tout substrat capable de donner des réactions radicalaires aux alcènes ¹. Poursuivant notre étude sur la réactivité des percarbonates vinyliques, nous avons alors préparé celui de O,O-t-butyle et O-vinyle **1** [à partir du chloroformiate de vinyle ²] et nous avons envisagé sa thermolyse ³ en solution dans le cyclohexane.

Obtenant des quantités acceptables (rendement en produit isolé ~ 25 %) de cyclohexyl-acétaldéhyde, nous avons pensé, qu'ici aussi, il intervient une décomposition du percarbonate induite par l'addition de radicaux S' issus du solvant (SH) sur la double liaison vinylique. Le processus réactionnel (radicalaire, en chaîne), confirmé par des études cinétiques en Analyse Microcalorimétrique Différentielle ⁴, peut être décrit par le schéma suivant :



La facilité avec laquelle nous avons obtenu le cyclohexylacétaldéhyde à partir du cyclohexane réputé peu réactif en chimie radicalaire nous a conduits à penser que l'action du percarbonate **1** pouvait constituer un bon moyen de fonctionnalisation de substrats à hydrogène labile, la substitution par le groupe oxo-2 éthyle [ou méthyl formyle $-\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$] intervenant en α du groupe activant. Ayant défini des conditions standard ³, nous avons alors envisagé

la réactivité de séries de cétones et éthers acycliques et cycliques ainsi que d'acides, esters et nitriles ; nous avons obtenu des résultats que nous décrirons à travers les exemples ci-dessous :

	R ^{dt} en produit isolé
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H}$	48 %
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H}$	33 %
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{H}$	41 %
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H}$	43 %
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H}$	27 %

Outre sa simplicité de mise en oeuvre (réaction en une seule étape - séparation et purification des produits par simple distillation) et sa sélectivité importante (proportions de dérivés secondaires de substitution en β ou γ du groupe activant très faibles ou nulles), nous pensons que cette voie d'accès originale à des aldéhydes γ -fonctionnels présente l'intérêt de ne nécessiter aucune opération de blocage ou de protection. Elle conduit, avec des rendements intéressants, à des dérivés multifonctionnels nouveaux ou, très souvent, difficilement accessibles par d'autres méthodes ⁵.

Remerciements : Cette recherche a été possible grâce à la fourniture du chloroformiate de vinyle par Messieurs S. LECOLIER et J.P. SENET de la Société Nationale des Poudres et Explosifs que les auteurs tiennent à remercier vivement.

Références et Notes

- (1) R. JAOUHARI, B. MAILLARD, C. FILLIATRE et J.J. VILLENAVE, *Synthesis*, sous presse.
- (2) Percarbonate de *O,O*-*t*-butyle et *O*-vinyle : il est préparé par réaction du chloroformiate de vinyle avec l'hydroperoxyde de *t*-butyle en milieu pyridinique.
- (3) Conditions de la décomposition : pour une opération type, une solution de 1,60 g (0,01 mol) de percarbonate dans le solvant à fonctionnaliser (1 mol) est introduite, sous atmosphère inerte d'argon, dans un autoclave qui est ensuite placé dans une étuve thermorégulée à 140°C. Après 3,5 h, l'autoclave est refroidi puis dégazé ; le mélange réactionnel est alors fractionné et l'excès de solvant récupéré par distillation. La pureté des aldéhydes est contrôlée par analyse chromatographique ; leurs structures sont confirmées par spectroscopie de RMN ¹H et ¹³C et spectrométrie de masse.
- (4) à paraître : le percarbonate présente une stabilité thermique importante, supérieure, par exemple, à celle du perbenzoate de *t*-butyle. C'est un peroxyde "sur" dont la mise en oeuvre ne pose pas de problèmes particuliers.
- (5) -J.L. HERMANN, G.R. KIECZYKOWSKI, R.F. ROMANET, P.J. WEPPLIO et R.H. SCHLESSINGER, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 4711 et p. 4715.
 -K. OSHIMA, H. YAMAMOTO et H. NOZAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 4446.
 -T. SEVERIN, R. ADAM et H. LERCHE, *Chem. Ber.*, 1975, **108**, 1756.
 -T. SEVERIN et H. POEHLMANN, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 451.

(Received in France 11 May 1982)