

## SYNTHÈSE D'ALDEHYDES $\gamma$ -FONCTIONNELS PAR VOIE RADICALAIRE

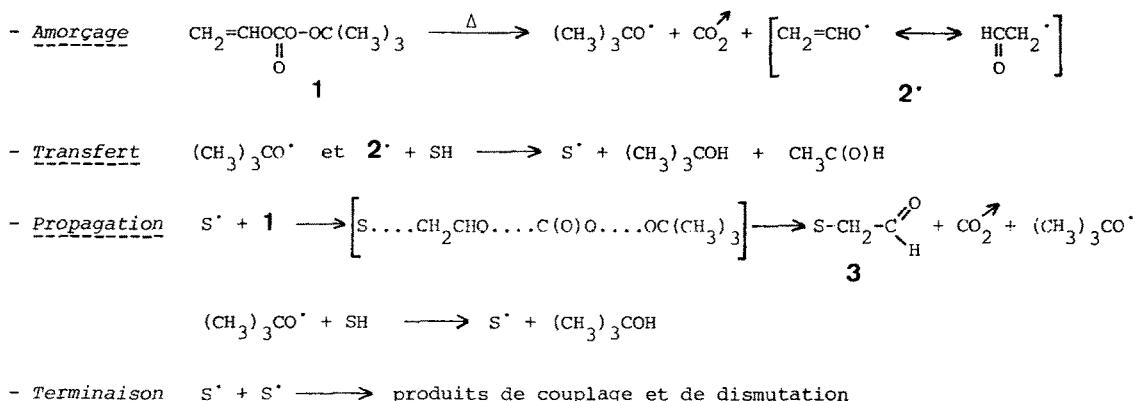
Claude Filliatre, Michel Baratchart, Jean-Jacques Villenave\* et Rabih Jaouhari

*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  $\gamma$ -functional aldehydes.

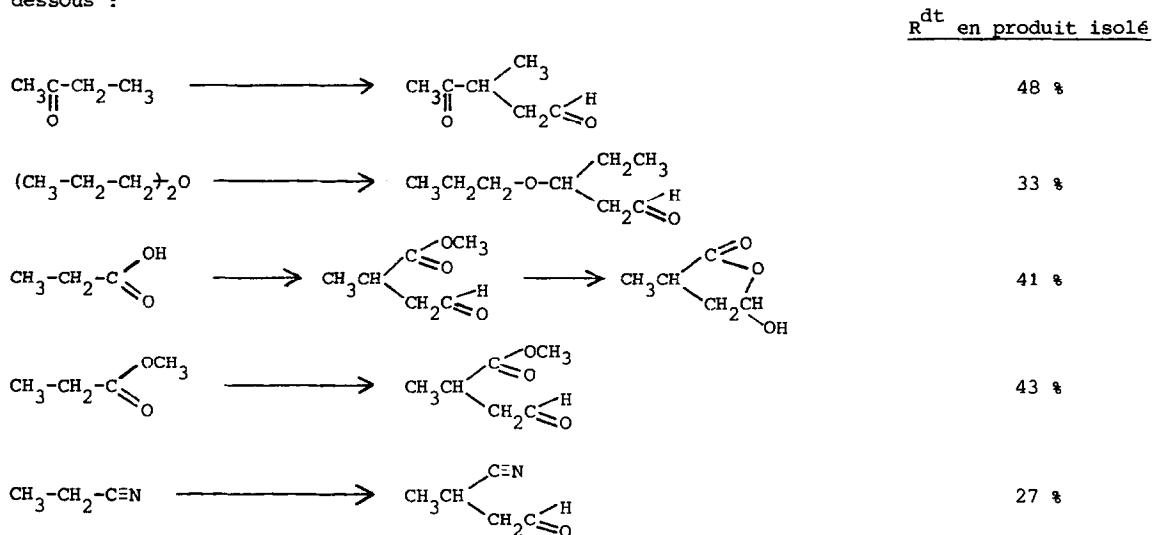
Au cours de travaux antérieurs, nous avons mis au point une méthode d'acétonylation, basée sur la décomposition induite du percarbonate de *O,O*-*t*-butyle et *O*-isopropényle, s'appliquant à tout substrat capable de donner des réactions radicalaires aux alcènes<sup>1</sup>. Poursuivant notre étude sur la réactivité des percarbonates vinyliques, nous avons alors préparé celui de *O,O*-*t*-butyle et *O*-vinyle<sup>1</sup> [à partir du chloroformiate de vinyle<sup>2</sup>] et nous avons envisagé sa thermolyse<sup>3</sup> 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<sup>•</sup> issus du solvant (SH) sur la double liaison vinylique. Le processus réactionnel (radicalaire, en chaîne), confirmé par des études cinétiques en Analyse Microcalorimétrique Différentielle<sup>4</sup>, 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  $\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ ] intervenant en  $\alpha$  du groupe activant. Ayant défini des conditions standard <sup>3</sup>, 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 :



Outre sa simplicité de mise en œuvre (réaction en une seule étape - séparation et purification des produits par simple distillation) et sa sélectivité importante (proportions de dérivés secondaires de substitution en  $\beta$  ou  $\gamma$  du groupe activant très faibles ou nulles), nous pensons que cette voie d'accès originale à des aldéhydes  $\gamma$ -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<sup>5</sup>.

Remerciements : Cette recherche a été possible grâce à la fourniture du chloroformate 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 chloroformate 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 <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C 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 œuvre ne pose pas de problèmes particuliers.
- (5) -J.L. HERMANN, G.R. KIECZYKOWSKI, R.F. ROMANET, P.J. WEPPLO 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)