

PETITS CYCLES—XL

SUR LE MECANISME DE FORMATION DES HYDROPEROXYDES ALLYLIQUES DANS LA REACTION DE L'OXYGENE SINGULET AVEC LES VINYL CYCLOPROPANES*

G. ROUSSEAU, P. LE PERCHEC et J. M. CONIA*

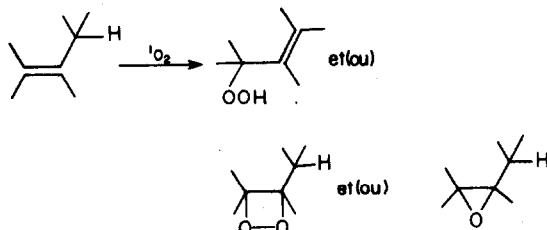
Laboratoire des Carbocycles,^b Université de Paris-Sud, Bâtiment 420 91405 Orsay, France

(Received in France 14 February 1978; Received in the UK for publication 30 June 1978)

Résumé—On examine les différents paramètres de la réaction de photo-oxygénation des vinylcyclopropanes conduisant aux hydroperoxydes cyclopropylidéniques. La mesure des effets de solvant et de l'effet isotopique dans le cas des dicyclopropyl-1,1 éthylenes 1-3 et l'examen de la corrélation de Hammett dans le cas des α -cyclopropylstyrenes 5-10 ($\rho = -1.0$) ne révèlent aucune réactivité particulière de ces oléfines avec l'oxygène singulet comparée à celle des oléfines analogues non cyclopropaniques; ces résultats suggèrent que l'arrachement de l'hydrogène n'intervient pas dans l'étape qui contrôle la vitesse de la réaction. Par contre la photooxygénation de vinylcyclopropanes hétérosubstitués, à savoir des éthers d'énols méthyliques isomères Z et E (11-14) montre l'intervention d'un contrôle géométrique régio- et stéréospécifique, qui renforce l'hypothèse de la formation d'un intermédiaire dans la réaction qui conduit aux hydroperoxydes.

Abstract—The different parameters of the dye-sensitized photooxygenation of vinylcyclopropanes are studied. Solvent and isotopic effects measured in the case of 1,1-dicyclopropylenethylenes 1-3 and Hammett plots measured in the case of α -cyclopropylstyrenes 5-10 ($\rho = -1.0$) reveal no special reactivity of these olefins with singlet oxygen compared to classical olefins. The results suggest that hydrogen abstraction is not the kinetic step of the process. In contrast a clear regio- and stereo-control has been found in photooxygenation of heterosubstituted vinylcyclopropanes 11-14 (methyl enol ether isomers Z, E). This result reinforces the idea of an intermediate in the addition of singlet oxygen to olefins leading to allylic hydroperoxides.

L'addition de l'oxygène singulet à une monooléfine peut donner, comme produits primaires, des hydroperoxydes allyliques, un dioxétanne et un époxyde.² On connaît effectivement des réactions qui donnent l'un ou l'autre de ces produits et même les trois types, mais les mécanismes qui président à leur formation font toujours l'objet de controverses.



D'après certains résultats expérimentaux, la formation du dioxétanne, qui a lieu à partir d'oléfines encombrées stériquement et ne comportant pas d'hydrogène allylique mobile, pourrait mettre en jeu un intermédiaire perépoxyde^{3,4} né d'une cycloaddition[2+1]; le calcul théorique (MINDO/3) confirmerait une telle intervention.⁵ Par contre de récents calculs ont conduit à proposer l'intervention d'un intermédiaire biradicalaire.^{6a} Enfin avec les oléfines riches en électrons (éthers d'énols, thioénols, énamines) la formation du dioxétanne pourrait s'effectuer par un intermédiaire zwitterionique^{5,7,13} (voir aussi Ref. 8), ou par un complexe par transfert d'électron.⁹

Des résultats expérimentaux⁴ et théoriques¹⁰ récents relatifs à la formation de l'époxyde donnent à penser qu'il proviendrait de la réaction du perépoxyde initialement formé, avec une deuxième molécule d'oxygène singulet; d'autres résultats ont conduit aussi à envisager la réaction, sur l'oléfine, d'un complexe: oxygène triplet (fondamental) + sensibilisateur.¹¹ Cette seconde hypothèse semble plus probable.^{11b}

Quant au mécanisme de formation des hydroperoxydes allyliques, il n'est pas clairement établi non plus. Le processus admis par la grande majorité des auteurs,¹² pleinement concerté (Schéma 1a), est l'"ene reaction". Mais l'intervention d'un intermédiaire, encore le perépoxyde¹⁴ (Schéma 1b) déjà envisagé pour interpréter la formation du dioxétanne et de l'époxyde a été également proposée ici.

Enfin, sur la base de calcul GVB-Cl, l'intervention d'un intermédiaire biradicalaire (Schéma 1c) a été aussi avancée;⁶ et même selon les auteurs,^{6b} les résultats exposés

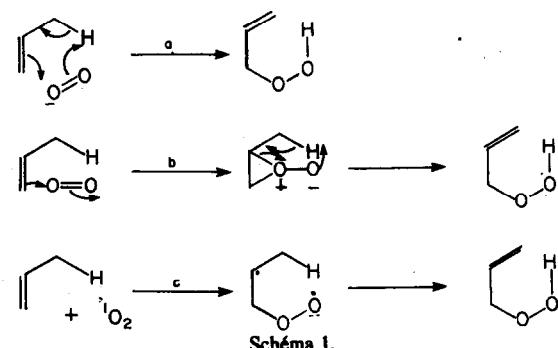


Schéma 1.

*Pour une publication préliminaire voir Ref. 1.

^bEquipe de Recherche Associée au CNRS.

dans le présent mémoire—qui ont fait l'objet d'une communication préliminaire¹—appuieraient ce mécanisme (voir discussion plus loin).

Ce sont surtout sur des faits négatifs que s'appuient ces différentes propositions. On n'a pas constaté, par exemple, d'effet d'orientation du type Markovnikoff dans la photooxygénation des oléfines substituées dissymétriquement,^{2b} ni d'effet de solvant,^{2,15} on n'a jamais pu mettre en évidence non plus un intermédiaire réactionnel (voir Ref. 16 par exemple); tous ces faits militent en faveur de l'ene reaction, comme processus de formation de l'hydroperoxyde.

Par contre l'existence d'un faible effet isotopique ($k_H/k_D = 1 \text{ à } 2$)^{16a,17} mis en évidence dans la photooxygénation du cyclohexylidène-cyclohexane par exemple,^{17a} va à l'encontre de l'ene reaction (voir Ref. 18) de même que la bonne corrélation entre la vitesse de photooxygénation des oléfines et leur vitesse d'époxydation par les peracides.¹⁹ Cependant aucun fait expérimental décisif n'a permis jusqu'à présent de conclure à la naissance préalable d'un perépoxyde et seule la théorie milite en faveur d'une telle intervention (calculs MINDO/3⁵ et CNDO/2^{18,20}).

Quant à un éventuel intermédiaire biradicalaire, son intervention, tout comme celle d'un perépoxyde, serait en accord avec les effets de solvant et les effets isotopiques quasi inexistant en général; par contre il semble peu compatible avec le caractère légèrement polaire de l'intermédiaire avancé dans le précédent mémoire.²¹

Dans ce mémoire,²¹ on a montré notamment que l'oxygène singule et les vinylcyclopropanes substitués conduisent normalement aux hydroperoxydes allyliques attendus, mais que certains d'entre eux, les α -cyclopropylstyrènes et les dicyclopropyl-1,1 éthylènes notamment (voir Tableau 1), conduisent surtout à l'hydroperoxyde cyclopropylidénique, dont la formation implique l'arrachement d'un hydrogène de cyclopropyle.

L'effet du groupe R des oléfines du Tableau 1 apparaît capital dans la régiosélectivité de la réaction. En effet quand ce groupe R est un phényle, ou mieux un cyclopropyle, la proportion en cyclopropylidène-carbinol formé, après réduction par la triphénylphosphine, est prépondérante. De tels résultats, non explicables par les effets stériques (voir Ref. 21) excluent l'hypothèse de l'ene reaction comme mécanisme de formation des hydroperoxydes.

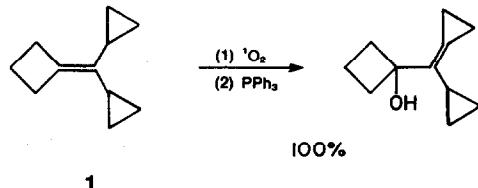
Dans les lignes ci-après, on va tenter d'en cerner le processus, en utilisant les vinylcyclopropanes, qui sont des modèles structuraux intéressants, parce que particulièrement aptes à mettre en jeu un intermédiaire plus

ou moins polaire,²² qui, tout comme le biradical, ne peut être rejeté à priori. De plus ces modèles possèdent des conformations privilégiées²³ permettant de considérer aussi une ene reaction éventuelle et même l'intervention possible d'un complexe par transfert d'électron vu leur faible potentiel d'ionisation.²⁴

On examinera donc, dans une première partie, l'effet de solvant sur la vitesse de formation et la distribution des produits ainsi que l'effet isotopique, dans la photooxygénation des dicyclopropyl-1,1 éthylènes, enfin la corrélation de Hammett et l'effet de substituant en para sur le noyau benzénique dans la photo-oxygénation des α -cyclopropylstyrylènes. Dans une deuxième partie, on examinera l'effet d'orientation d'un hétéroatome dans la photooxygénation d'éthers d'éthols isomères Z et E.

Effet de solvant sur la réactivité de l'oxygène singule vis à vis des dicyclopropyl-1,1 éthylènes

Les mesures ont d'abord été effectuées avec le dicyclopropylméthylénecyclobutane 1 lequel ne subit que l'arrachement d'un hydrogène tertiaire de cyclopropyle.²¹ On a utilisé la méthode de mesure relative de



vitesse, développée par Foote *et al.*²⁷ avec l' α,β,β -triméthylstyrene 2 comme composé de référence. L'oléfine 1 (3×10^{-3} mol.), le styrène 2 (2×10^{-3} mol.) et un étalon interne (tétradécane, 10^{-3} mol.) sont dissous dans 100 ml du solvant examiné contenant le sensibilisateur. Une fraction de la solution est d'abord analysée par chromatographie de vapeur (CPV); puis la solution est irradiée sous courant d'oxygène jusqu'à un degré d'avancement de la réaction de 50%. Le mélange résiduel des oléfines est alors analysé par CPV. Le Tableau 2 résume les résultats.

Ce tableau montre un rapport k_1/k_2 pratiquement invariant, quelle que soit la polarité du solvant. L'hypothèse d'un mécanisme spécifique aux dicyclopropyl-1,1 éthylènes pour expliquer la formation préférentielle de l'hydroperoxyde cyclopropylidénique par action de l'oxygène singule n'apparaît donc pas devoir être retenue.

Le Tableau 2 indique aussi que le dicyclopropyl-

Tableau 1. Photooxygénation de vinylcyclopropanes

Oléfine	Vinylcyclopropylcarbinol ^a	Cyclopropylidène-carbinol ^a
$R' = H$ $R' \sim R'' = -(CH_2)_2 -$	100% 77%	0% 23%
$R = C_6H_5$ $R' \sim R'' = -(CH_2)_2 -$	55% 12%	45% 86%
$R =$ $R' = CH_3, R'' = H$ $R' \sim R'' = -(CH_2)_2 -$	40% 0%	60% 100%

^a Voir précédent mémoire.

Tableau 2. Comparaison des vitesses de photooxygénéation du dicyclopropylméthylénecyclobutane 1 (k_1) et de l' α,β,β -triméthylstyrene 2 (k_2) en fonction du solvant

Solvant	Constante diélectrique	Sensibilisateur	k_1/k_2
CH ₃ OH	32.6	éosine	0.21 ± 0.04
CH ₃ COCH ₃	20.7	éosine	0.26 ± 0.04
CH ₂ Cl ₂	8.7	bleu de méthylène	0.21 ± 0.04
CH ₃ CH ₂ I	7.6	mésotétraphénylporphine	0.22 ± 0.04
CS ₂	2.6	mésotétraphénylporphine	0.21 ± 0.04
C ₆ H ₆	2.3	mésotétraphénylporphine	0.25 ± 0.04

méthylénecyclobutane 1 est environ cinq fois moins réactif que l' α,β,β -triméthylstyrene 2. Ce résultat est surprenant vu que les vinylcyclopropanes, et plus particulièrement les dicyclopropyl-1,1 éthylènes sont considérés, sur la base de leur spectre photoélectronique²⁴ et de leur réactivité avec les réactifs électrophiles,²⁵ comme des oléfines riches en électrons, et que l'oxygène singulet est un réactif électrophile.¹⁹ D'ailleurs des résultats récents de la littérature,²⁶ ont amené leurs auteurs à remettre en cause le caractère donneur des groupes cyclopropyles conjugués à un centre insaturé. Pour

vérifier le bien-fondé de cette remise en cause, on a mesuré les vitesses d'addition de l'oxygène singulet à une série de vinylcyclopropanes diversement substitués (Tableau 3).

Deux conclusions se dégagent clairement du Tableau 3.

1. On constate une faible différence, non significative, entre les réactivités des mono- et des dicyclopropyléthylènes, que leur double liaison C=C soit tri ou tétra substituée.

2. Dans leur ensemble les vinylcyclopropanes sont

Tableau 3. Vitesses relatives de photooxygénéation des vinylcyclopropanes (dans l'acétone)

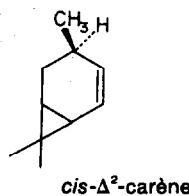
Oléfines	Vitesses relatives ^a	β^b	Oléfines	Vitesses relatives ^a	β^b
	0.66	0.5 M		0.50	0.65 M
	0.59	0.55 M		0.65	0.5 M
	0.53	0.6 M		1.05	0.3 M
	0.76	0.4 M		1	0.3 M
	0.79	0.4 M		0.90	0.35 M
	0.40	0.8 M		0.70	0.45 M

^aRapport des temps de demi-réaction la valeur 1 étant donnée à celui de l'oléfine 1.

^b β est le rapport de la vitesse de désactivation de l'oxygène singulet à sa vitesse de réaction; $\beta = 0.08$ M pour l' α,β,β -triméthylstyrene 2.²⁸ L'erreur absolue sur nos valeurs de β est d'un facteur 2.

moins réactifs, vis à vis de l'oxygène singulet, que les oléfines aliphatiques. Ainsi le dicyclopropyl-méthylénecyclobutane 1 ($\beta = 0.3$ M) est 100 fois moins réactif que le tétraméthyléthylène ($\beta = 0.003$ M).²⁴

La faible différence de vitesse entre les mono- et dicyclopropyl-éthylènes ne semble pas due à un effet-I du (ou des) cycloprope(s).²⁵ Un tel effet serait d'ailleurs en contradiction avec la réactivité particulière bien connue des vinylcyclopropanes vis à vis des réactifs électrophiles²⁵ en général, et avec l'addition facile de l'oxygène singulet sur le *cis*- Δ^2 -carène par exemple, dont la réactivité est 100 fois plus importante que celle



du cyclohexène.²⁴ La faible réactivité avec l'oxygène singulet des vinylcyclopropanes doit trouver son origine dans l'encombrement stérique important de leur double liaison C=C, qui gêne l'approche de la molécule d'oxygène. Il est en effet connu qu'l'addition de l'oxygène singulet est sensible à l'encombrement stérique des doubles liaisons,² et n'est pas de ce fait le réactif le plus approprié, pour juger du caractère riche ou pauvre en électrons d'une double liaison C=C.

Effet de solvant sur la distribution des produits dans la photooxygénation des dicyclopropyl-1,1 éthylènes

Si l'effet d'orientation dans l'addition de l'oxygène singulet aux dicyclopropyl-1,1 éthylènes est dû à l'intervention d'un intermédiaire zwitterionique, la nature du solvant doit modifier le rapport final des produits si, bien sûr, l'étape lente de la réaction est l'arrachement de l'hydrogène.

On a déterminé dans la photooxygénation du dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propène 3, la variation des proportions des deux alcools 3a et 3c en fonction du solvant utilisé (Tableau 4). Celles-ci restent voisines de 40 et 60%. Il semble donc que l'intervention d'un intermédiaire fortement polaire est peu vraisemblable ou que l'ar-

Tableau 4. Effet de solvant sur la distribution^a des vinylcarbinol 3a et cyclopropylidènecarbinol 3c dans la photooxygénation du dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propène 3

Solvant	Alcool 3a(%)	Alcool 3c(%)	Rendement global (%)
CH ₃ OH	61	39	75
CH ₃ COCH ₃	63	37	80
CH ₂ Cl ₂	60	40	80
CH ₃ CH ₂ I	58	42	85
CS ₂	61	39	86
C ₆ H ₆	52	48	80

^aL'incertitude sur les pourcentages est de 2%.

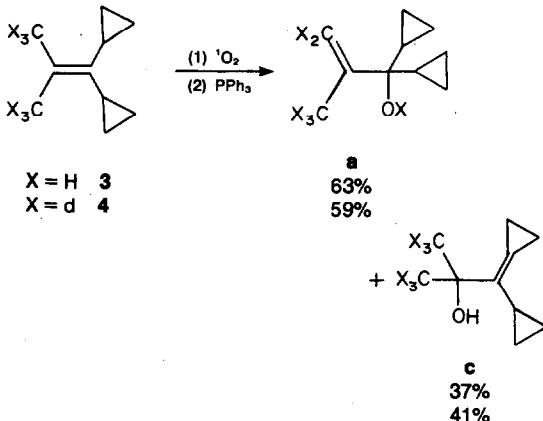
rachement d'H n'est pas l'étape de la réaction qui régit la vitesse.

Effet isotopique dans la photooxygénation du dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propène, 3

L'effet isotopique intermoléculaire a été déterminé en comparant la vitesse de photooxygénation de l'oléfine 3 à celle du composé hexadeutéré correspondant 4 (préparé par condensation selon la méthode générale⁴³ à partir de l'hexadeutéroacétone et de l'acide dicyclopropylacétique) en utilisant la méthode de mesure relative de vitesse de Foote *et al.*²⁷

Un mélange 50:50 (en moles) des oléfines 3 et 4 a été dissout dans de l'acétone, et soumis à l'oxygénation photosensibilisée jusqu'à consommation de la moitié du volume théorique d'oxygène. Le mélange d'oléfines résiduelles a été alors analysé par spectrométrie de masse et les résultats comparés à ceux fournis par un échantillon du mélange avant photolysie. L'effet isotopique ainsi mesuré est pratiquement nul: $k_H/k_D = 1.00 \pm 0.03$.

L'effet isotopique intramoléculaire (rapport d'arrachement H-D pour les hydrogènes d'une même molécule) a été déterminé en comparant les pourcentages en alcools des types a et c obtenus à partir des oléfines 3 et 4. Le calcul a donné un rapport: $k_H/k_D = 1.18 \pm 0.09$.

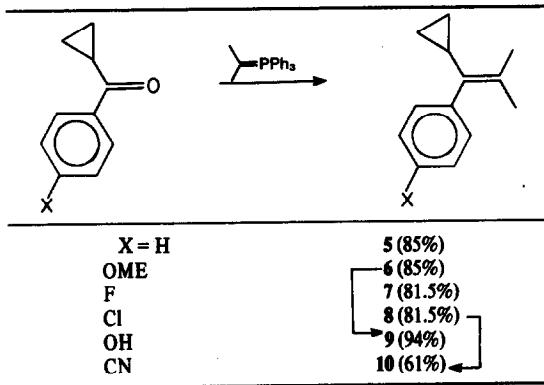


Il n'y a donc pratiquement pas d'effet isotopique intramoléculaire non plus. Les valeurs obtenues sont en effet voisines de celles rapportées dans la littérature pour la photooxygénation d'autres oléfines.^{16a,17} L'absence d'effet isotopique suggère donc que la liaison C-H ne se rompt pas dans une éventuelle étape lente de la réaction, à plus forte raison dans un éventuel processus concerté. Ce résultat milite donc en faveur de l'intervention d'un intermédiaire dont la formation, avant l'arrachement d'hydrogène, serait l'étape lente de la réaction.¹⁸

Corrélation de Hammett dans la photooxygénation des α -cyclopropylstyrenes

On a préparé les α -cyclopropyl β,β -diméthylstyrenes 5-10, différenciés par leur substituant en para du phényle: les quatre premiers 5-8 par une réaction de Wittig adéquate, le styrène 9 par déméthoxylation de 6 selon²⁹ et le styrène 10 par traitement de 8 avec du cyanure cuivreux (Tableau 5).

Les vitesses relatives de photooxygénation des oléfines 5-10 dans l'acétone ont été mesurées selon la technique de Foote *et al.*²⁷ (les mesures sont effectuées en traitant des couples d'oléfines de réactivité voisine).

Tableau 5. Préparation des α -cyclopropylstyrenes 5-10

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 6.

La détermination de la constante ρ de Hammett donne $\rho = 1.0 \pm 0.1$, valeur proche de celle obtenue par Foote et Denny²⁸ dans la photooxygénation des α,β,β -triméthylstyrenes ($\rho = -0.92$).

La photooxygénation des styrènes 5-10 confirme donc le caractère légèrement électrophile de l'oxygène singulet, et montre que le mécanisme de formation des hydroperoxydes à partir des vinylcyclopropanes est comparable à celui des autres oléfines. Toute conclusion mécanistique déduite de l'étude des vinylcyclopropanes serait donc généralisable à l'ensemble des oléfines.

Tableau 6. Vitesses relatives de photooxygénation (Vr) des α -cyclopropylstyrenes 5-10

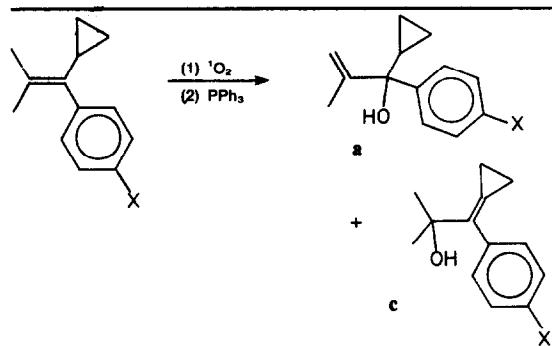
Oléfines	Groupe en para	Constante σ des groupes en para selon ³⁰	Vr ^a
9	OH	-0.37	2.86
6	OCH ₃	-0.27	1.91
5	H	0	1
7	F	0.06	0.75
8	Cl	0.23	0.68
10	CN	0.66	0.37

^a Moyenne de 6 déterminations.

Effet inducteur des substituants en para du phényle dans la photooxygénation des α -cyclopropylstyrenes 5-10

La photooxygénation des oléfines 5-10 a été effectuée dans les conditions standard antérieurement décrites,²¹ en présence de 100 mg de ditertiobutyl-2,6 phénol qui évite une polymérisation partielle des produits. Seuls les deux alcools attendus ont été obtenus. Leurs proportions, déterminées par pesée des fractions de chromatographie sur colonne de silice, sont rapportées dans le Tableau 7.

Les proportions en fonction du substituant X en para sont peu différentes. On constate certes une plus forte proportion du produit né de l'arrachement de l'hydrogène de cyclopropane tant chez les cyclopropylstyrenes à substituant donneur (9 et 6) que chez les cyclopropylstyrenes à substituant attracteur (8 et 10); mais elle correspond à une trop faible différence d'énergie d'activation pour être significative.

Tableau 7. Proportions^a des vinylcarbinols a et cyclopropylidène-carbinols c formés dans la photooxygénation des α -cyclopropylstyrenes 5-10

	a	b	Rdt global (%)
9: X = OH	65	35	80
6: X = OCH ₃	74	26	80.5
5: X = H	77	23	75
7: X = F	76	24	70
8: X = Cl	71.5	28.5	80
10: X = CN	69	31	78

^a L'incertitude sur les pourcentages est de 2%.

Effet d'orientation dans la photooxygénation des éthers d'énols

Il apparaît clair, de l'ensemble des résultats précédents, que les α -cyclopropylstyrenes et les dicyclopropyl-1,1 éthylenes ont un comportement vis à vis de l'oxygène singulet analogue à celui des oléfines classiques; il apparaît clair aussi que la formation des hydroperoxydes met en jeu un intermédiaire qui oriente l'arrachement sélectif de l'hydrogène de cyclopropane.

Un élément plus décisif a été obtenu par l'examen du comportement d'oléfines, cyclopropaniques ou non, comportant un substituant à hétéroatome, à savoir des éthers d'énols méthyliques de composés carbonylés, possédant ou non, un groupe cyclopropane en α . L'intérêt d'un tel examen était lié à une prévision de Fukui et al.³¹ selon laquelle l'orientation de l'attaque de $^1\text{O}_2$ sur la double liaison C=C serait régie par une interaction attractive (voir plus loin) entre l'oxygène et les substituants de cette double liaison.

Les oléfines 11-16, à savoir trois paires d'éthers d'énols méthyliques isomères Z et E, utilisées pour cette étude ont été préparées par réaction de Wittig adéquate (Tableau 8). Les deux isomères Z et E ont été séparés par chromatographie en phase vapeur (colonne Carbowax 20M) et leur stéréochimie clairement établie par l'examen des spectres de RMN. Il est en effet connu que dans les éthers d'énols, l'oxygène a un effet déblindant sur les protons des substituants situés du même côté de la double liaison que lui.³² Le Tableau 9 indique les déplacements chimiques de ces protons.

L'oxygénation photosensibilisée des éthers d'énols 11-16 a été effectuée (sur 0.04 mole) dans le benzène (80 cm³) à +5° en présence de mésotétraphénylporphine comme photosensibilisateur (l'absorption d'oxygène est complète en 10-15 min), et le produit réactionnel traité in situ par addition de triphénylphosphine (0.04 mole); le solvant est ensuite éliminé sous un vide partiel avec précaution. Les aldéhydes (rendements: 70-90%) sont alors rapidement distillés, piégés sous vide et identifiés par leurs spectres (RMN, IR et masse).

Tableau 8. Préparation des éthers d'énois 11-16

	$\text{R} \text{---} \text{C}=\text{O} + \text{Ph}_3\text{P}=\text{CHOMe} \xrightarrow{\text{DMSO}} \text{R} \text{---} \text{C}=\text{CHOMe}$
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{---} \text{C}=\text{CH}_2$	11: isomère <i>E</i> 12: isomère <i>Z</i>
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{---} \text{C}=\text{CH}_2$	13: isomère <i>E</i> 14: isomère <i>Z</i>
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	15: isomère <i>E</i> 16: isomère <i>Z</i>

Tableau 9. Déplacement chimique (δ en ppm) en RMN des protons H_1, H_2 et H_3 des éthers d'énois 11-16 (solvant: CCl_4)

	11: <i>E</i>	13: <i>E</i>	15: <i>E</i>
	12: <i>Z</i>	14: <i>Z</i>	16: <i>Z</i>
Oléfines	H_1	H_2	H_3
11	6.06	1.65	—
12	5.82	1.45	—
13	5.71	1.12	1.45
14	5.75	1.75	1.22
15	5.78	3.30	1.42
16	5.78	3.10	1.46

A partir de 11, dont les groupes cyclopropyle et méthoxy ont la configuration *cis*, on a constaté la seule formation d'un hydroperoxyde, aisément converti en aldéhyde 11b par la triphénylphosphine; par contre l'isomère 12 a conduit, vraisemblablement via l'endo-peroxyde, à l'époxyphénol 12a (deux isomères d'après la RMN)^c (Tableau 10).

Il y a donc bien orientation dans l'approche de l'oxygène singulet puisqu'on observe à partir de 11 l'arrachement de l'hydrogène de cyclopropyle et à partir de 12 la participation du noyau phényle. Ce résultat est analogue à celui rapporté par Fukui *et al.*³¹ dans la photooxygénation des deux éthers d'énois méthyliques

isomères du phényl-2 propanal. Il ne permet pas de conclure quant à l'intervention d'un seul intermédiaire, le perépoxyde par exemple, dans les deux réactions 11 → 11a et 12 → 12a, car la formation de 11a et 12a suit nécessairement des chemins réactionnels différents. (On notera cependant que la formation des endopéroxydes pourrait s'effectuer elle aussi par l'intermédiaire d'un perépoxyde, voir Dewar et Thiel³⁴).

On a donc soumis à la photooxygénation les deux éthers d'énois isomères 13 et 14 du cyclopropyl-2 propanal, susceptibles de conduire à deux hydroperoxydes seulement. L'éther d'énoi 13 (*E*) a ainsi conduit après réduction par la triphénylphosphine à la seule cyclopropyl-2 acroléine 13b, alors que l'isomère 14 a fourni un mélange des deux aldéhydes 13b et 14b, où prédomine largement le deuxième, correspondant à l'arrachement de l'hydrogène tertiaire du cyclopropyle (Tableau 10).

Un résultat analogue a été obtenu à partir du couple d'éthers d'énois 15 et 16; le premier 15(*E*) a conduit à la benzyl-2 acroléine 15b, et le second 16(*Z*) au mélange des deux aldéhydes isomères 15b et 16b, où prédomine l'aldéhyde α -méthylcinnamique 16b.

Il est en outre intéressant de comparer le résultat de la photooxygénation des éthers d'énois 11-14 à celui que nous avons précédemment rapporté²¹ pour les oléfines 17 et 18 (qui sont des mélanges des isomères *Z* - *E*). En effet à partir des styrènes 17, et après réduction, seule la formation des deux carbinols a été observée, et dans le cas des vinylcyclopropanes 18, seul l'arrachement d'hydrogène de méthyle est obtenu. Cette très nette différence de comportement confirme le caractère orienteur du méthoxy dans la photooxygénation des éthers d'énois 11-16.

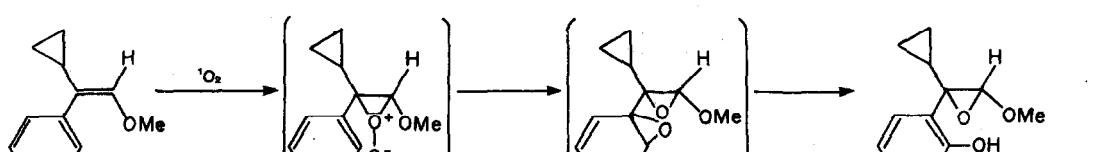
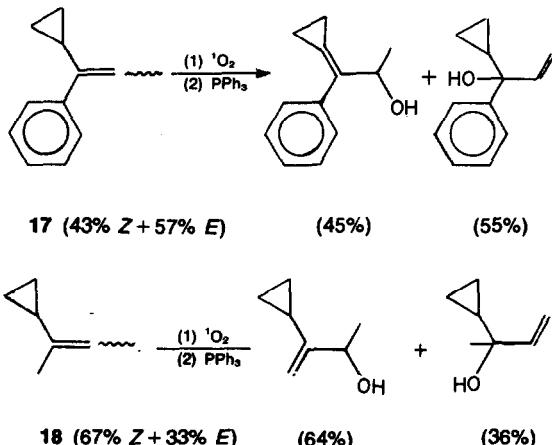
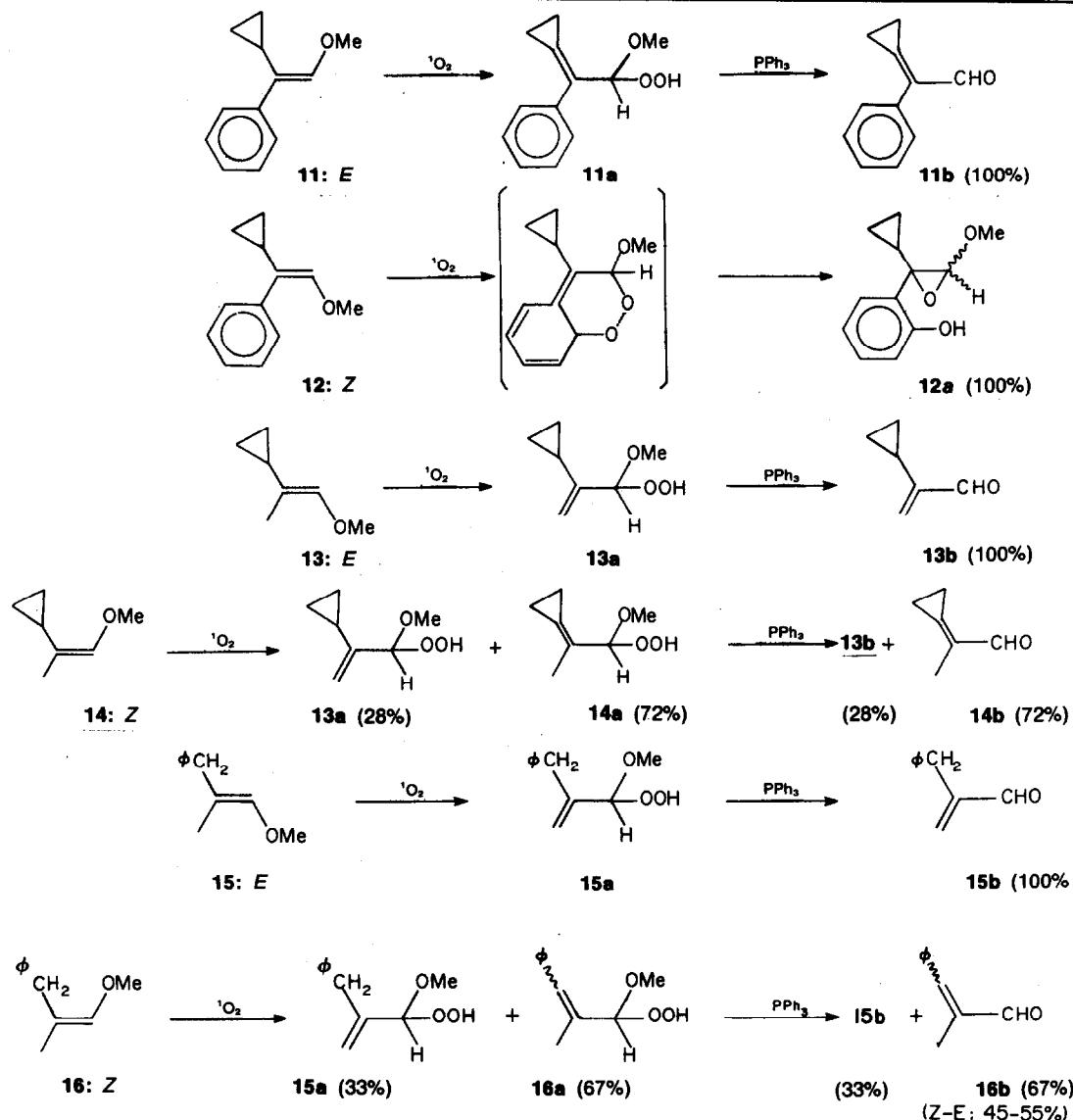


Tableau 10. Photooxygénéation dans le benzène des éthers d'énois 11-16



DISCUSSION

Deux conclusions nettes peuvent être tirées des expériences ci-dessus: La première, c'est que l'effet d'orientation du groupe méthoxy des éthers d'énoi méthyliques isomères *Z* et *E* soumis à la photooxygénéation, sur l'arrachement d'hydrogène dans la formation de l'hydroperoxyde, exclut une fois de plus l'hypothèse d'une "ene reaction"; une réaction par étapes, donc l'intervention d'un intermédiaire, déjà proposé (Dewar,⁵ Kearns,^{14b} Jefford¹⁵), doit donc être examinée.—La seconde conclusion, c'est que le mécanisme de formation des hydroperoxydes à partir des vinylcyclopropanes est comparable à celui des oléfines en général et que toute conclusion mécanistique déduite de l'étude des vinylcyclopropanes peut être étendue à l'ensemble des oléfines. En nous appuyant à la fois sur les résultats exposés dans le présent et le précédent mémoires et sur les plus significatifs des nombreux résultats de la littérature, on examinera successivement

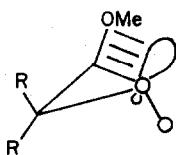
l'éventualité d'un intermédiaire cyclique zwitterionique: le perépoxyde ($\text{O}^+ \text{O}^-$), celle d'un intermédiaire acyclique: le biradical (CCOO_\cdot) et celle de l'analogue polaire: le zwitterion (CCOO^+).

Comme Fukui *et al.*³¹ on peut concevoir d'abord la formation concertée, par cycloaddition [2+1], d'un intermédiaire perépoxyde. La régiosélectivité observée à partir d'éthers d'énoi *E*, tels que 13 et 15 et la régiosélectivité observée à partir des isomères *Z* 14 et 16 sont alors attribuables à une interaction attractive³⁵ entre l'oxygène du groupe méthoxy et l'atome de O_2 qui deviendra l'oxygène terminal du perépoxyde (Schéma 2), plus exactement au recouvrement de la plus haute orbitale occupée (H.O.) de l'éther d'énoi et de la plus basse orbitale vacante (B.V.) de l'oxygène; d'où l'existence dans le chemin réactionnel, d'une géométrie favorable à l'arrachement subséquent d'un hydrogène en position *syn* par rapport au méthoxy.

Si l'ensemble de nos résultats est en accord avec un mécanisme perépoxyde, il faut néanmoins relever quelques obscurités. D'abord quelle est l'origine de la formation, à côté de l'aldéhyde cyclopropylidénique 14a, de l'aldéhyde inattendu 13a dans la photooxygénéation-réduction de l'éther d'énoi Z 14 (voir Tableau 10). La même question se pose pour la formation de 15a, à côté de 16a, à partir de l'éther d'énoi Z 16. Les réponses à ces deux questions sont vraisemblablement différentes l'une de l'autre; car, si l'on peut invoquer la solidité particulière de la liaison C-H de cyclopropane de 14 dans le premier cas, il en va différemment dans le deuxième, vu la mobilité au contraire remarquable de la liaison C-H de benzyle de 16.

On peut alors considérer que ce n'est pas l'interaction attractive entre l'oxygène du groupe méthoxy et l'oxygène extrême du perépoxyde qui va régir la conformation de ce dernier donc déterminer l'hydrogène qui sera arraché et décider de la structure de l'hydroperoxyde.

Comme Harding et Goddard III,^{6b} on peut considérer que le facteur principal qui décidera de la conformation de l'intermédiaire est l'effet anomère, à savoir la stabilisation (ici ~ 5 kcal) née de la délocalisation d'une paire d'électrons libres d'un hétéroatome (ici l'oxygène central du perépoxyde) qui se trouvent dans le même plan qu'une liaison polaire adjacente. En raisonnant alors sur



un intermédiaire perépoxyde, on devrait aboutir à 14a à partir de 13, à 13a à partir de 14, donc au résultat inverse

de celui qui est observé. En d'autres termes, l'adsorption d'un intermédiaire perépoxyde implique le rejet de l'effet anomère.

La considération d'un intermédiaire biradicalaire s'impose donc, d'autant que des calculs ab initio (GVB-CI) précis (plus significatifs que ceux des méthodes CNDO/2 et MINDO/3) ont donné pour le perépoxyde une énergie supérieure de 7 kcal au biradical .CCOO.^{6a} Selon Harding et Goddard III,^{6b} à cause de l'effet anomère, le biradical formé à partir de 13 serait A, d'où la formation, effective, de l'hydroperoxyde 13a, et le biradical né de 14 serait B d'où la formation, effective, de l'hydroperoxyde 14a (Schéma 3).

L'hypothèse du biradical semble plus convaincante que celle du perépoxyde d'un point de vue théorique et, en gros, beaucoup de résultats expérimentaux, dont les nôtres, sont en accord avec cette hypothèse. En gros seulement car, par exemple, s'il permet d'interpréter la formation de 13a, à côté de 14a, à partir de 14 (vu la grande différence de mobilité des hydrogènes extraitables) il n'en est pas de même pour la formation de 15a à partir de 16.

D'autre part, il est remarquable, même compte-tenu de la brève durée de vie de tels biradicaux .CCOO,³⁷ que les inhibiteurs de radicaux libres soient sans action sur le cours de la réaction de photooxygénéation des oléfines; d'autre part nos expériences qui, dans l'hypothèse biradicalaire, mettraient en jeu une espèce (O_2) éminemment apte à l'ouverture, n'ont cependant pas conduit à un produit d'ouverture du cycle cyclopropane; enfin des résultats expérimentaux récents, même s'ils concernent la photooxygénéation d'oléfines sans H allylique mobile, (Jefford^{8,38}) ont incontestablement prouvé l'intervention d'espèces zwitterioniques dans ces réactions.

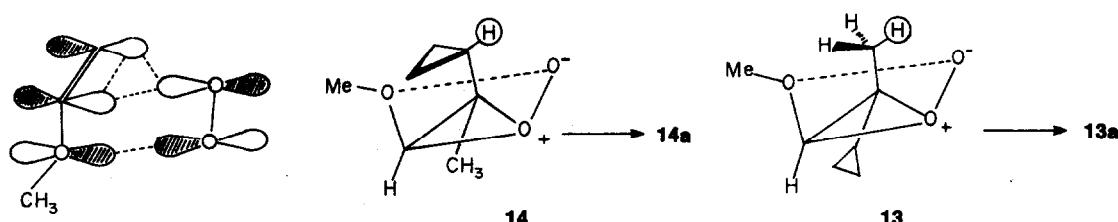


Schéma 2. Orientation dans l'addition de $^1\text{O}_2$ aux oléfines 14 et 13 dans l'hypothèse d'un intermédiaire perépoxyde.

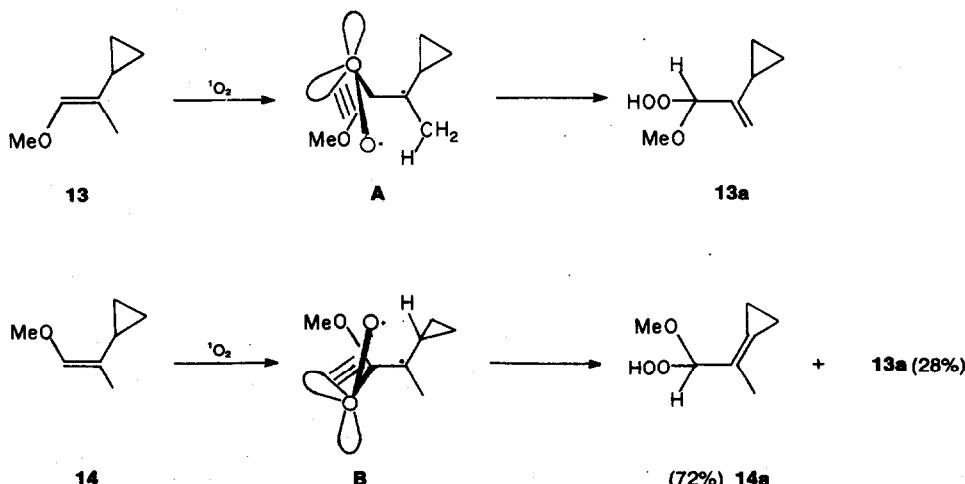


Schéma 3. Orientation dans l'addition de $^1\text{O}_2$ aux oléfines 14 et 13 dans l'hypothèse d'un intermédiaire biradicalaire.

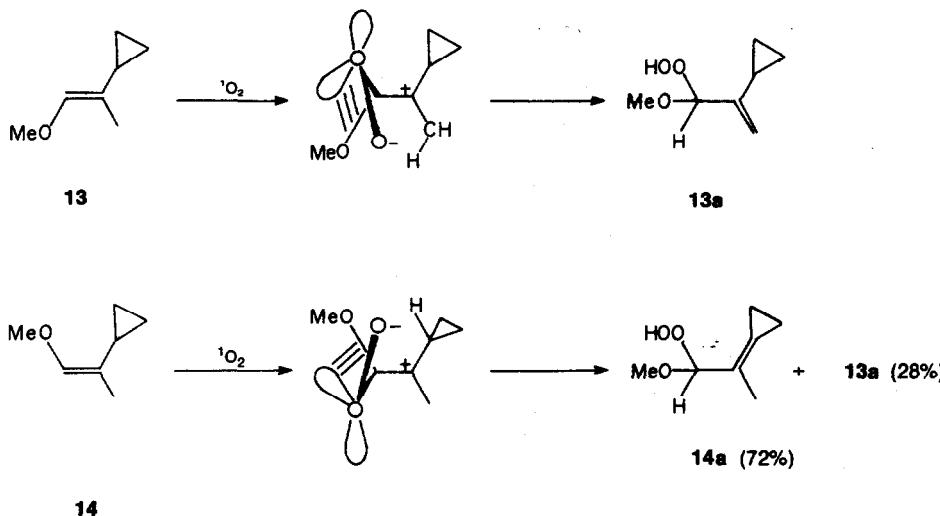


Schéma 4. Orientation dans l'addition de $^1\text{O}_2$ aux oléfines 14 et 13 dans l'hypothèse d'un intermédiaire zwitterionique.

D'autre part il est connu que la méthode GVB tend à favoriser les structures radicalaires. Ainsi l'hypothèse de l'intervention d'un biradical dans la réaction de l'ozone avec les oléfines, avancée sur les bases d'un tel calcul,³⁹ a été nuancée à la suite d'autres calculs qui ont montré que l'intermédiaire aurait plutôt un caractère zwitterionique.⁴⁰ En fait, il est vraisemblable que dans la photooxygénation d'une oléfine, l'effet anomère doit régir la conformation de l'intermédiaire, lequel est probablement acyclique; mais il semble que ce dernier soit de nature plus zwitterionique que radicalaire (Schéma 4).

Un caractère zwitterionique semble en outre plus probable vu la différence d'électronégativité des deux sites C et O de cet intermédiaire.

CONCLUSION

Les résultats expérimentaux exposés dans le présent mémoire et dans le précédent sont incompatibles avec un mécanisme concerté du type "ene reaction" pour la formation des hydroperoxydes allyliques par photooxygénation des vinylcyclopropanes en particulier et des oléfines en général. C'est la seule conclusion nette.

Quant au mécanisme vrai de cette formation, objet de nombreuses controverses n'ayant pour base le plus souvent que des arguments négatifs, il ressort de nos travaux qu'il met en jeu, plutôt qu'un intermédiaire cyclique perépoxyde, un intermédiaire acyclique de très courte durée de vie de caractère biradicalaire .CCOO. (singulet) ou zwitterionique $+\text{CCOO}^-$, l'un et l'autre caractères étant d'ailleurs connus d'un point de vue plus général (Salem et Rowland⁴¹) comme coexistants.

Il est vraisemblable que chez les oléfines vraies (sans hétéroatome) le caractère zwitterionique de l'intermédiaire est généralement peu marqué; il doit devenir important chez les oléfines qui comportent des substituants hydrocarbonés stabilisant des déficiences électroniques (phényles, cyclopropyles) ou des hétéroatomes, comme les éthers d'énois.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure de tous les composés synthétisés ou examinés dans ce mémoire a été déterminée par spectrographie IR, de RMN et de masse, et par comparaison avec des échantillons authentiques. Tous les produits nouveaux ont donné une analyse

élémentaire satisfaisante. L'appareillage utilisé pour les photooxygénations a été décrit dans le précédent mémoire. Tous les solvants utilisés ont été purifiés selon les méthodes usuelles.

Effet de solvant sur la vitesse de photooxygénation du dicyclopropylméthylénecyclobutane 1

Les mesures ont été effectuées selon la méthode de Higgins, Foote et Cheng.²⁷ On prépare un mélange constitué de 2.3 g (1.55 mmole) de dicyclopropylméthylénecyclobutane 1,²¹ 2.0 g (1.37 mmole) d' α,β,β -triméthylstyrene et 1.1 g (0.55 mmole) de tétradécane. On dissout 0.90 g de ce mélange dans 100 cm³ de chacun de six solvants examinés (voir Tableau 2 de la partie théorique) contenant 18 mg du sensibilisateur. Au temps zéro un échantillon de chacune de ces solutions est examiné par chromatographie en phase vapeur (CPV) (colonne SE30 à 20%, 4 m, 160°), ce qui donne les chromatogrammes de référence. Ces solutions sont alors successivement soumises à l'irradiation sous courant d'oxygène, jusqu'à absorption de 55 cm³ de gaz, ce qui correspond à un degré d'avancement de la réaction de 50%. L'examen par CPV de ces solutions est à nouveau effectué.

Le rapport des constantes de vitesse de disparition des composés 1 (k_1) et 2 (k_2) a été ensuite calculé à partir de la formule (1) dans laquelle (I_0) et (I_t) représentent respectivement les concentrations (en 1 et 2)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\log [1]_t/[1]_0}{\log [2]_t/[2]_0} \quad (1)$$

avant et après photooxygénation. Le Tableau 2 (voir partie théorique) rassemble les résultats.

Effet de solvant sur la distribution des produits dans la photooxygénation du dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propène 3

Les différentes réactions de photooxygénation de 3, ont toutes été conduites dans les conditions standard décrites dans le précédent mémoire,²¹ 1.09 g (0.008 mole) d'oléfine 3 est dissout dans 100 cm³ du solvant examiné (voir Tableau 4 de la partie théorique) contenant 18 mg du sensibilisateur (Tableau 4).

Après réaction le solvant est distillé sous vide et le résidu repris par 50 cm³ de benzène. On refroidit cette solution à 0° et on y ajoute 2.1 g (0.008 mole) de triphénylphosphine. Après 10 min de contact on distille le benzène au rotavapor, et le résidu est chromatographié sur 25 g de silice (éluant: pentane-éther). Les proportions des alcools 3a et 3c ainsi séparés sont alors déterminées par pesée. Le Tableau 4 (voir partie théorique) rassemble les résultats.

Effet isotopique dans la photooxygénéation du dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propène 3

L'hexadeutéro dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propène 4 nécessaire à cette étude a été préparé à partir de l'hexadeutéroacétone et de l'acide dicyclopropylacétique⁴² par réaction de condensation selon la méthode générale.⁴³ IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 3060 et 3000, $\nu_{\text{C}-\text{D}}$ 2230, 2180, 2110 et 2060. RMN (CCl_4) δ (ppm): 1.4 à 0.9 (m, 2H); 0.8 à 0.3 (m, 8H). Masse M^+ 142, *m/e* 127, 124, 113, 96, 94, 93, 79, 58, 41.

1. *Effet isotopique intermoléculaire.* On prépare un mélange environ 50:50 en moles constitué de 370.5 mg (0.2605 mmole) de 3 et 368.5 mg (0.2710 mmole) de 4; on en dresse le spectre de masse et on le dissout dans 100 cm^3 d'acétone contenant 18 mg d'éosine. On irradie la solution sous courant d'oxygène pendant 12 min. Le taux d'oxydation est alors de 48% (60 cm^3 d'oxygène ont été alors absorbés). On distille l'acétone sous vide, et on chromatographie le résidu sur 20 g de silice (éluant pentane-éther: 98:2) pour séparer les oléfines résiduelles des hydroperoxydes. Le mélange des oléfines est à nouveau analysé par spectrométrie de masse. L'effet isotopique intermoléculaire est calculé à partir de la formule (1) précédente et donne $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.00 \pm 0.03$.

2. *Effet isotopique intramoléculaire: Photooxygénéation du (méthyl-d₃)-2 dicyclopropyl-1,1 propène-d₃ 4.* La photooxygénéation de 1.14 g (0.008 mole) de l'oléfine a été effectuée dans 100 cm^3 d'acétone contenant 18 mg d'éosine. Après absorption de 200 cm^3 d'oxygène (70 min) on distille l'acétone sous vide et on reprend le résidu par 50 cm^3 de benzène. On refroidit à 0° et on ajoute 2.1 g de PPh_3 . Après 10 min de contact, le benzène est distillé au rotaevapor et les alcools séparés sur 20 g de silice (éluant pentane-éther). On obtient 59% d'alcool 4a et 41% d'alcool 4c avec un rendement global de 80%. (Méthyl-d₃)-2 dicyclopropyl-1,1 propénol-d₃ 4a. IR (CCl_4) (cm^{-1}): ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$) 3080 et 3000, $\nu_{\text{C}-\text{D}}$ 2230. RMN (CCl_4) δ (ppm): 1.20 à 0.00 (m, 10H). Masse M^+ 158, *m/e* 129, 116, 111, 74, 69, 41. (*Cyclopropylcyclopropylidéneméthyl*)-2 propane 1,3-d₄-ol-2 4a. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3600 (ν_{OH} libre), 3450 (ν_{OH} lié), 3080, 3030 et 2940 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$), 2220 ($\nu_{\text{C}-\text{D}}$), 1750 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 1.90 (s, 1H); 1.80 à 1.10 (m, 1H); 1.00 (s, 4H); 0.65 et 0.55 (s, 4H). Masse M^+ 158, *m/e* 140, 129, 112, 79, 65, 46. L'effet isotopique intramoléculaire a été calculé à partir de la formule (2) pour tenir compte des proportions dans les alcools 4a-4c obtenus dans la photooxygénéation du dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propène 3 (63% d'alcool 3a et 37% d'alcool 3c²¹).

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{[3\text{a}][4\text{c}]}{[3\text{c}][4\text{a}]} \quad (2)$$

Préparation des α -cyclopropylstyrenes 5-10

Les oléfines 5-8 ont été préparées selon la méthode générale⁴⁴ à partir de 0.05 mole de la cétone convenable et 0.05 mole d'isopropylidétriéthoxyphosphorane.⁴¹ (a) *Cyclopropyl-1 phényl-1 méthyl-2 propène* 5 déjà décrit.²¹ (b) *Cyclopropyl-1 paraméthoxyphényl-1 méthyl-2 propène* 6. Eb 63°/3 $\times 10^{-2}$. Rendement: 85%. IR (film) (cm^{-1}): 3060 et 2900 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 6.76 (s, 4H); 3.75 (s, 3H); 1.90 (s, 3H); 1.45 (s, 3H); 1.80 à 1.10 (m, 1H); 0.70 à 0.40 (m, 4H). Masse M^+ 202, *m/e* 187, 159, 121, 91, 77. (c) *Cyclopropyl-1 parafluorophényl-1 méthyl-2 propène* 7. Eb 39°/4 $\times 10^{-2}$. Rendement: 81.5%. IR (film) (cm^{-1}): 3070-2900 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 6.76 (s, 2H); 6.85 (s, 2H); 1.90 (s, 3H); 1.45 (s, 3H); 2.20 à 1.50 (m, 1H); 1.20 à 0.00 (m, 4H). Masse M^+ 190, *m/e* 175, 147, 133, 109. (d) *Cyclopropyl-1 parachlorophényl-1 méthyl-2 propène* 8. Eb 60°/3 $\times 10^{-2}$ mm. Rendement: 81.5%. IR (film) (cm^{-1}): 3065-2900 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.10 (m, 4H); 1.93 (s, 3H); 1.70 (s, 3H); 1.90 à 1.40 (m, 1H); 0.70 à 0.00 (m, 4H). Masse M^+ 206-208, *m/e* 191, 171, 163, 156, 129, 128, 127, 115, 77.

Le *cyclopropyl-1 parahydroxyphényl-1 méthyl-2 propène* 9 a été préparé selon la méthode générale.²⁹ A la solution magnésienne préparée à partir de 2.2 g de CH_3I (1.55×10^{-2} mole) et 0.5 g (1.55×10^{-2} at. g) de Mg dans 10 ml d'éther, on ajoute 0.850 g (3.9×10^{-3} mole) de *cyclopropyl-1 méthoxyphényl-1 méthyl-2 propène* 6. On distille l'éther et on chauffe le résidu à 160° pendant 2 h. Après refroidissement, on reprend par 40 cm^3

d'éther et 30 cm^3 H_2SO_4 à 10%; la phase éthérale est décantée et la phase aqueuse extraite par 3 fois 30 cm^3 d'éther. Les phases organiques réunies sont lavées successivement par 30 cm^3 d'une solution saturée de NaCl, deux fois par 10 cm^3 d'une solution de thiosulfate de sodium à 5% et par 30 cm^3 de la solution de NaCl, puis séchées. L'éther est distillé sous vide et le résidu chromatographié sur 10 g de silice (éluant: pentane-éther: 95:5). On obtient 560 mg de *cyclopropyl-1 p.hydroxyphényl-1 méthyl-2 propène* 9. Solide blanc cristallisé. F: 77°. Rendement: 94%. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3590 ($\nu_{\text{O}-\text{H}}$ libre), 3320 ($\nu_{\text{O}-\text{H}}$ lié), 3070-2940 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 6.70 (s, 4H); 5.50 (s, 1H); 1.88 (s, 3H); 1.45 (s, 3H); 1.80 à 0.00 (m, 5H). Masse M^+ 188, *m/e* 173, 145, 107, 91, 79, 77.

Préparation du cyclopropyl-1 paracyanophényl-1 méthyl-2 propane 10

Dans un ballon de 50 cm^3 , on chauffe, sous azote, pendant 72 h à 230°, un mélange constitué de 1.15 g (0.055 mole) de *cyclopropyl-1 p.chlorophényl-1 méthyl-2 propène* 8, 1 g de cyanure cuivreux sec (0.11 mole) et 7.5 ml de quinoléine. Après refroidissement on reprend par 20 ml d'ammoniaque à 20% et 30 ml d'éther. La phase organique est séparée puis lavée successivement deux fois par 10 ml d'ammoniaque à 20%, 10 ml d'eau, trois fois 10 ml HCl 8 N, 10 ml d'une solution à 5% de bicarbonate de sodium, 10 ml d'une solution saturée de NaCl, et enfin séchée sur Na_2SO_4 . On distille l'éther sous vide, et le résidu est purifié par chromatographie sur 20 g de silice (éluant: pentane-éther: 95:5). On obtient 670 mg de *cyclopropyl-1 p.cyanophényl-1 méthyl-2 propène* 10. Solide blanc cristallisé. F: 36.5°. Rendement: 61%. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3065-2900 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$), 2220 ($\nu_{\text{C=O}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.55 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7.05 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 1.95 (s, 3H); 1.48 (s, 3H); 2.00 à 1.50 (m, 1H); 0.90 à 0.00 (m, 4H). Masse M^+ 197, *m/e* 182, 168, 154, 140, 127, 116.

Photooxygénéation des α -cyclopropylstyrenes 5-10

Les photooxygénations ont été effectuées sur un mélange constitué de 0.008 mole d'oléfine, 100 cm^3 d'acétone, 20 mg d'éosine et 100 mg de di tertiobutyl-2,6 phénol. Le mélange est introduit dans le réacteur et l'irradiation avec barbotage d'oxygène effectuée jusqu'à absorption de 0.008 mole d'oxygène (200 cm^3 à 25°) (il faut de 1 à 2 h). La réaction terminée, l'acétone est distillée sous vide, et au résidu repris par 50 cm^3 de benzène et refroidi à 0°, on ajoute 2.1 g (0.008 mole) de triphénylphosphine. Après 10 min de contact le benzène est distillé au rotaevapor, les produits séparés sur 25 g de silice (éluant: pentane-éther) et les proportions dans les différents alcools déterminés par pesée.

(a) Photooxygénéation du *cyclopropyl-1 phényl-1 méthyl-2 propène* 5 déjà décrite.²¹

(b) Photooxygénéation du *cyclopropyl-1 paraméthoxyphényl-1 méthyl-2 propène* 6. Temps de réaction 75 min. Rendement: 80.5%. On obtient 74% d'alcool 6a et 26% d'alcool 6c. *Cyclopropylisopropyl p.méthoxyphénylcarbinol* 6a. Huile incolore. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3600 (ν_{OH} libre), 3450 (ν_{OH} lié), 3070-2940 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.00 (m, 4H); 5.25 (m, 1H); 4.88 (m, 1H); 3.70 (s, 3H); 1.59 (élargi, 3H); 1.35 (s, 1H); 1.50 à 0.70 (m, 1H); 0.50 à 0.20 (m, 4H). Masse M^+ 218, *m/e* 190, 177, 135, 69, 41. (*Cyclopropylidène p.méthoxyphénylméthyl*-2 propanol-2 6c. Solide blanc cristallisé. F: 81°. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3590 (ν_{OH} libre), 3440 (ν_{OH} lié), 3040-2960 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 6.95 (q, 4H); 3.75 (s, 3H); 1.40 (s, 6H); 1.80 à 0.70 (m, 4H). Masse M^+ 218, *m/e* 200, 185, 175, 160, 159, 145, 115, 59, 43.

(c) Photooxygénéation du *cyclopropyl-1 parafluorophényl-1 méthyl-2 propène* 7. Temps de réaction: 90 min. Rendement: 70%. On obtient 76% d'alcool 7a et 24% d'alcool 7c. *Cyclopropylisopropyl p.fluorophényl carbinol* 7a. Huile incolore. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3590 (ν_{OH} libre), 3460 (ν_{OH} lié), 3070-2940 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.60 à 6.70 (m, 4H); 5.30 (m, 1H); 4.95 (m, 1H); 1.60 (d, $J = 0.5$ Hz, 3H); 1.35 (s, 1H); 1.50 à 0.90 (m, 1H); 0.60 à 0.30 (m, 4H). Masse M^+ 206, *m/e* 188, 165, 163, 123, 95, 69, 41. (*Cyclopropylidène p.fluorophénylméthyl*-2 propanol-2 7c. Solide blanc. F: 103°. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3580 (ν_{OH} libre), 3450 (ν_{OH} lié), 3030-2940 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.50 à 6.70 (m, 4H);

1.40 (s, 6 H); 1.90 à 0.70 (m, 5 H). Masse M^+ 206, m/e 188, 173, 163, 147, 146, 133, 109, 59, 43.

(d) Photooxygénéation du cyclopropyl-1 parachlorophényl-1 méthyl-2 propène **8**. Temps de réaction: 65 min. Rendement: 80%. On obtient 71.5% d'alcool **8a** et 28.5% d'alcool **8c**. *Cyclopropylisopropényl p-chlorophénylcarbinol 8a*. Huile incolore. IR (CCl_4)(cm^{-1}): 3590 (ν_{OH} libre), 3470 (ν_{OH} lié), 3070-2940 (ν_{C-H}). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.30 (m, 4 H); 5.30 (m, 1 H); 5.00 (m, 1 H); 1.58 (s élargi, 3 H); 1.40 (s, 1 H); 1.60 à 0.70 (m, 1 H); 0.70 à 0.20 (m, 4 H). Masse M^+ 222-224, m/e 181, 159, 139, 69, 41. (*Cyclopropylidène p-chlorophénylméthyl-2 propanol-2 8c*). Solide blanc cristallisé. F: 109°. IR (CCl_4)(cm^{-1}): 3580 (ν_{OH} libre), 3460 (ν_{OH} lié), 3030-2940 (ν_{C-H}). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.25 (s, 4 H); 1.40 (s, 6 H); 2.40 à 0.40 (m, 5 H). Masse M^+ 222-224, m/e 204, 179, 169, 129, 128, 127, 77, 59, 43.

(e) Photooxygénéation du cyclopropyl-1 parahydroxyphényl-1 méthyl-2 propène **9**. Temps de réaction: 125 min. Rendement: 80%. La séparation des alcools a été effectuée sur 40 g de silice (éluant: toluène-acétate d'éthyle: 95-5). On obtient 65% d'alcool **9a** et 35% d'alcool **9c**. *Cyclopropylisopropényl p-hydroxyphényl carbinol 9a*. Solide blanc cristallisé. F: 140.5°. IR (pastille KBr) (cm^{-1}): 3380 (ν_{OH}). RMN ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.05 (q, 4 H); 5.35 (m, 1 H); 5.00 (m, 1 H); 4.75 (s, 1 H); 1.65 (s élargi, 3 H); 1.80 à 0.20 (m, 6 H). Masse M^+ 204, m/e 186, 176, 163, 145, 121, 107, 59, 42. (*Cyclopropylidène p-hydroxyphénylméthyl-2 propanol-2 9c*). Huile visqueuse qu'on n'a pu cristalliser. IR ($CDCl_3$) (cm^{-1}): 3580 (ν_{OH} libre), 3300 (ν_{OH} lié). RMN ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.70 à 6.60 (m, 4 H); 1.47 (s, 6 H); 3.00 à 0.70 (m, 6 H). Masse M^+ 204, m/e 185, 172, 170, 130, 69, 58, 43.

(f) Photooxygénéation du cyclopropyl-1 paracyanophényl-1 méthyl-2 propène **10**. Temps de réaction: 75 min. Rendement: 78%. On obtient 69% d'alcool **10a** et 31% d'alcool **10b**. *Cyclopropylisopropényl p-cyanophényl carbinol 10a*. Solide blanc cristallisé. F: 75.5°. IR (CCl_4)(cm^{-1}): 3590 (ν_{OH} libre), 3470 (ν_{OH} lié), 2220 ($\nu_{C≡N}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.55 (s élargi, 4 H); 5.40 (m, 1 H); 5.05 (m, 1 H); 1.58 (s élargi, 3 H); 2.05 à 1.00 (m, 2 H); 0.80 à 0.20 (m, 4 H). Masse M^+ 213, m/e 185, 172, 170, 130, 102, 69, 41. (*Cyclopropylidène p-cyanophénylméthyl-2 propanol-2 10c*). Solide blanc cristallisé. F: 107.5°. IR (CCl_4)(cm^{-1}): 3580 (OH libre), 3260 (OH lié), 2220 ($\nu_{C≡N}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.55 (s, 4 H); 1.45 (s, 6 H); 2.00 à 0.80 (m, 5 H). Masse M^+ 213, m/e 195, 180, 170, 156, 155, 59, 43.

Corrélation de Hammett dans la photooxygénéation des α -cyclopropylstyrenes 5-10.

Cette détermination a été effectuée selon la méthode décrite pour la mesure des effets de solvant sur la vitesse de photooxygénéation du dicyclopropylméthylénecyclobutane et a donné les rapports de vitesse suivants: $k_5/k_6 = 1.47 \pm 0.15$; $k_5/k_8 = 0.52 \pm 0.05$; $k_7/k_8 = 1.1 \pm 0.1$; $k_8/k_{10} = 1.84 \pm 0.18$; $k_8/k_9 = 0.35 \pm 0.02$. Le tracé $\log k_x/k_5 - \sigma_x$ donne $\rho = -1.0 \pm 0.1$ (voir Tableau 6 de la partie théorique).

Préparation des éthers d'énoles méthyliques 11-16

Les éthers d'énoles 11-16 ont été préparés selon la méthode générale⁴⁴ à partir de 0.1 mole de cétone et 0.1 mole de méthoxyméthylénetriphénylphosphorane.⁴⁵ On obtient le mélange des deux isomères (*Z* et *E*) qu'on a séparés par chromatographie en phase vapeur sur colonne Carbowax 20 M de 4 m. (a) *Cyclopropyl-1 phényl-1 méthoxy-2 éthylenes 11 et 12*. A partir de la cyclopropylphénylcétone. Eb: 125-130°/15 mmHg. Rendement: 68%. *Isomère E 11*. IR (film) (cm^{-1}): 3080-3060-3000 (ν_{C-H}), 1640 ($\nu_{C=C}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.10 (s élargi, 5 H); 6.06 (s élargi, 1 H); 3.62 (s, 3 H); 1.65 (m, 1 H); 0.60 (m, 4 H). Masse M^+ 174, m/e 173, 143, 142, 129, 128, 115, 91, 77. *Isomère Z 12*. IR (film) (cm^{-1}): 3080-3060-3000 (ν_{C-H}), 1640 ($\nu_{C=C}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.35 (m, 5 H); 5.82 (d, $J = 1$ Hz, 1 H); 3.60 (s, 3 H); 1.70 à 0.30 (m, 5 H). Masse M^+ 174, m/e 173, 143, 142, 129, 128, 115, 91, 77. (b) *Cyclopropyl-2 méthoxy-1 propènes 13 et 14*. A partir de la méthoxycyclopropylcétone. Eb: 120-125°/760 mmHg. Rendement: 80%. *Isomère E 13*. IR (film) (cm^{-1}): 3080-3000 (ν_{C-H}), 1680 ($\nu_{C=C}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 5.72 (q, $J = 1.0$ Hz, 1 H); 3.48 (s, 3 H); 1.45 (d, $J = 1$ Hz, 3 H); 1.12 (m, 1 H); 0.35 (m, 4 H). Masse M^+ 112, m/e 111, 97, 69, 42. *Isomère Z 14*. IR (film) (cm^{-1}):

3080-3000 (ν_{C-H}), 1675 ($\nu_{C=C}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 5.75 (q, $J = 1.5$ Hz, 1 H); 3.48 (s, 3 H); 1.75 (m, 1 H); 1.22 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H); 0.4 (m, 4 H). Masse M^+ 112, m/e 111, 97, 67, 41. (c) *Benzyl-2 méthoxy-1 propènes 15, 16*. A partir de la benzylméthylcétone. Eb: 100-102/16 mmHg. Rendement: 60%. *Isomère E 5*. IR (film) (cm^{-1}): 3030-2930 (C-H), 1680 ($\nu_{C=C}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.10 (s, 5 H); 5.78 (m, 1 H); 3.55 (s, 3 H); 3.30 (S, 2 H); 1.42 (m, 3 H). Masse M^+ 162, m/e 147, 129, 115, 91. *Isomère Z 16*. IR (film) (cm^{-1}): 3030-2930 (C-H), 1680 ($\nu_{C=C}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.12 (s, 5 H); 5.78 (m, 1 H); 3.50 (s, 3 H); 3.08 (s, 2 H); 1.46 (m, 3 H). Masse M^+ 162, m/e 147, 129, 115, 91.

Photooxygénéation des éthers d'énoles 11-16. Ces réactions ont été effectuées sur 0.004 mole dans 60 cm³ de benzène, contenant 16 mg de m tétraphénylporphrine. Après réaction (15 min) on ajoute (sauf dans le cas de 12) 1.05 g de triphénylphosphine (4×10^{-3} mole) et après 10 min à 20°, le solvant est distillé avec soin sous vide. Le résidu repris par 15 cm³ de pentane est filtré sur silice. Le filtrat est ensuite distillé sous vide (10⁻² mmHg), et les aldéhydes analysés par les méthodes spectroscopiques.

(a) Photooxygénéation du cyclopropyl-1 phényl-1 méthoxy-2 éthylène-*E* 11. On isole uniquement le *cyclopropylidènephényléthanal 11b*. Rendement: 60%. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3060-3040 (ν_{C-H}), 2820-2720 ($\nu_{C=O}$), 1695 ($\nu_{C=C}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 9.92 (s, 1 H); 7.25 (m, 5 H); 1.55 (s, 4 H).

(b) Photooxygénéation du cyclopropyl-1 phényl-1 méthoxy-2 éthylène-*Z* 12. Après oxydation le benzène est distillé sous vide et le résidu purifié par passage sur 20 g de silice (éluant: pentane-éther: 95-5). On isole un seul produit le (*cyclopropyl-1 méthoxy-2 époxycarbonate 12a*). Rendement: 10%. Solide blanc cristallisé. F: 66°. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3600 (ν_{OH} libre), 3080-3040-2940 (ν_{C-H}), 1615, 1140, 1080. RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.10 (m, 4 H); 5.58 et 5.40 (s, 1 H); 4.20 et 4.38 (s, 1 H); 3.15 et 4.95 (s, 3 H); 1.40 à 0.80 (m, 1 H); 0.70 à 0.20 (m, 4 H).

(c) Photooxygénéation du cyclopropyl-2 méthoxy-1 propène 13. On isole uniquement le *cyclopropyl-2 propénal 13b*. Rendement: 75%. IR (film) (cm^{-1}): 3070-3060 (ν_{C-H}), 2800-2700 ($\nu_{C=O}$), 1690 ($\nu_{C=C}$), 1630 ($\nu_{C=O}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 9.53 (s, 1 H); 5.80 (s, 1 H); 5.68 (s, 1 H); 1.80 (m, 1 H); 0.70 (m, 4 H). Masse M^+ 96, m/e 95, 67, 41.

(d) Photooxygénéation du cyclopropyl-2 méthoxy-1 propène 14. On obtient un mélange contenant 28% de cyclopropyl-2 propénal 13b et 72% de cyclopropylidène-2 propanal 14b (proportions d'après le spectre de RMN). Rendement: 75%. *Cyclopropylidène-2 propanal 14b*. IR (film) (cm^{-1}): 3060-3040 (ν_{C-H}), 2820-2720 ($\nu_{C=O}$), 1755 ($\nu_{C=C}$), 1680 ($\nu_{C=O}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 9.68 (s, 1 H); 1.86 (q, $J = 1.5$ Hz, 3 H); 1.32 (m, 4 H). Masse M^+ 96, m/e 67.

(e) Photooxygénéation du benzyl-2 méthoxy-1 propène-*E* 15. On obtient le seul *benzyl-2 propénal 15b*. Rendement: 90%. IR (film) (cm^{-1}): 3030 (ν_{C-H}), 2820-2700 ($\nu_{C=O}$), 1690 ($\nu_{C=C}$), 1630 ($\nu_{C=O}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 9.52 (s, 1 H); 7.15 (s, 5 H); 4.92 (m, 2 H); 3.48 (m, 2 H). Masse M^+ 146, m/e 145, 117, 116, 115, 91, 78.

(f) Photooxygénéation du benzyl-2 méthoxy-1 propène-*Z* 16. On obtient (rendement: 90%) un mélange constitué (d'après la C.P.V.) de 33% de benzyl-2 propénal 15b, 36% de α -méthylcinnamaldéhyde *E 16a*⁴⁶ et 31% de α -méthylcinnamaldéhyde *Z 16b*. IR (film) (cm^{-1}): 3030 (ν_{C-H}), 2820-2700 ($\nu_{C=O}$), 1690 ($\nu_{C=C}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 9.85 (s, 1 H); 7.15 (m, 6 H); 1.92 (d, $J = 2$ Hz, 3 H).

REFERENCES

- G. Rousseau, P. le Perche et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 2517 (1977).
- K. Gollnick, *Advan. Photochem.* 6, 1 (1968); C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* 1, 104 (1968); D. R. Kearns, *Chem. Rev.* 71, 395 (1971); R. W. Denny et A. Nickon, *Org. Reactions* 20, 133 (1973).
- F. McCapra et I. Beheshti, *J. C. S. Chem. Commun.* 517 (1977).
- Pour une revue P. D. Bartlett, *Chem. Soc. Rev.* 5, 149 (1976).
- M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3978 (1975).
- L. B. Harding et W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4520 (1977); L. B. Harding et W. A. Goddard III, *Tetrahedron Letters* 747 (1978).
- W. Ando, K. Watanabe, J. Suzuki et T. Migita, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **96**, 6766 (1974); ^bI. Saito, T. Matsuura, M. Nakagawa et T. Hino, *Accounts Chem. Res.* **10**, 346 (1977).
- ⁸C. W. Jefford et C. G. Rimbault, *Tetrahedron Letters* 2375 (1977).
- ⁹C. S. Foote, A. A. Dzakpasu et J. W.-Lin, *Tetrahedron Letters* 1247 (1975).
- ¹⁰M. J. S. Dewar, A. C. Griffin, W. Thiel et I. J. Turchi, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4439 (1975).
- ^{11a}C. W. Jefford et A. F. Boschung, *Tetrahedron Letters* 4471 (1976); ^bC. W. Jefford et A. F. Boschung, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2673 (1977).
- ¹²C. S. Foote, T. T. Fujimoto et Y. C. Chang, *Tetrahedron Letters* 45 (1972); K. Gollnick, D. Haisch et G. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1747 (1972); A. Nickon, J. B. Digiorgio et P. J. L. Daniels, *J. Org. Chem.* **38**, 533 (1973) et références citées.
- ¹³K. Yamaguchi, T. Fueno et H. Fukutome, *Chem. Phys. Letters* **22**, 466 (1973).
- ^{14a}K. R. Kopecky, J. H. Van de Sands et C. Mumford, *Prepr. Div. Chem. Am. Chem. Soc.* **16**, A45 (1971); ^bN. Hasty, P. B. Merkel, P. Radlick et D. R. Kearns, *Tetrahedron Letters* 49 (1972) et références citées.
- ¹⁵C. S. Foote et R. W. Denny, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5168 (1971).
- ^{16a}C. W. Jefford et A. F. Boschung, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2242 (1974); ^bJ. C. Carmier et X. Deglise, *Bull. Soc. chim. Fr.* 868 (1973).
- ^{17a}N. Nickon, V. T. Chuang, P. I. J. Daniels, R. W. Denny, J. B. Digiorgio, J. Tsunetsugu, H. G. Vilhuber et E. Werstiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5517 (1972); ^bK. R. Kopecky et J. H. Van de Sande, *Can. J. Chem.* **50**, 4034 (1972); ^cF. A. Litt et A. Nickon, *Adv. Chem. Ser.* **77**, 118 (1968); L. M. Stephenson, D. E. McClure, et P. K. Sysak, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7888 (1973).
- ¹⁸S. Inagaki et K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7480 (1975).
- ¹⁹K. R. Kopecky et H. J. Reich, *Can. J. Chem.* **43**, 2265 (1965).
- ²⁰D. R. Kearns, W. Fenical et P. Radlick, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **171**, 32 (1970).
- ²¹G. Rousseau, P. Le Perche et J. M. Conia, ce journal: précédent article.
- ²²H. G. Richey Jr., *Carboniums Ions*, (Édité par G. A. Olah et P. v. R. Schleyer), Vol. III, p. 1295. Wiley Interscience, New York (1972).
- ²³S. Trovato et G. Favini, *Gazz. Chim. Ital.* **99**, 970 (1969).
- ²⁴S. Nishida, I. Moritani et T. Teraji, *J. C. S. Chem. Commun.* 1114 (1972).
- ²⁵S. Nishida, I. Moritani et T. Teraji, *J. Org. Chem.* **38**, 1878 (1973); S. Sarel, A. Felzenstein et J. Yovell, *J.C.S. Chem. Commun.* 753 (1974) et *Tetrahedron Letters* 4069 (1975); F. Effenberger et W. Podszun, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **8**, 976 (1969); F. Effenberger et O. Gerlach, *Chem. Ber.* **107**, 278 (1974); O. Gerlach, P. L. Reiter et F. Effenberger, *Liebigs Ann. Chem.* 1895 (1974); S. Sarel et E. Breuer, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6522 (1959); D. J. Pasto et A. F. T. Chen, *Tetrahedron Letters* 713 (1973); V. Usieli et S. Sarel, *J. Org. Chem.* **38**, 1703 (1973); P. C. Traas, H. Boelens, H. J. Takken, *Recueil Trav. Chim. Pays Bas* **95**, 57 (1976).
- ²⁶A. A. Frimer, D. Rot et M. Sprecher, *Tetrahedron Letters* 1927 (1977).
- ²⁷R. Higgins, C. S. Foote et H. Cheng, *Adv. Chem. Ser.* **77**, 102 (1968).
- ²⁸C. S. Foote et R. W. Denny, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5162 (1971).
- ²⁹V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.* **151**, 3225 (1910).
- ³⁰E. Kosower, *An introduction to physical organic chemistry*, Chap. I, p. 49. Wiley, New York (1968).
- ³¹S. Inagaki, H. Fujimoto et K. Fukui, *Chemistry Letters* 749 (1976).
- ³²G. H. Schmid et M. Heinola, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3466 (1968); V. G. Benndorf, H. G. Hauthal, R. Holm et W. Hobold, *J. Prakt. Chemie* **311**, 587 (1969) et les références citées.
- ³³C. W. Jefford et C. G. Rimbault, *Tetrahedron Letters* 2479 (1976).
- ³⁴M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2338 (1977).
- ³⁵R. Hoffman et R. A. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 943 (1966); N. D. Epotis, S. Sarkhanen, D. Bjorkquist, L. Bjorkquist et R. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4075 (1974).
- ³⁶C. Rappe et W. H. Sachs, *Tetrahedron* **24**, 6287 (1968); W. Th. Van Wijren, H. Steinberg et Th. J. de Boer, *Recueil Trav. Chim. Pays Bas* **87**, 844 (1968); H. W. Amburn, K. C. Kauffman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 530 (1969); W. Th. Van Wijnen, H. Steinberg, Th. J. de Boer, *Tetrahedron* **28**, 5423 (1972); F. G. Borwell, N. R. Vanier, W. S. Matthews, J. B. Hendrick et P. L. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7161 (1975).
- ³⁷G. R. Freeman, *Can. J. Chem.* **44**, 245 (1966).
- ³⁸C. W. Jefford et C. G. Rimbault, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 295 (1978).
- ³⁹W. R. Wadt et W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3004 (1975).
- ⁴⁰P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6088 (1976).
- ⁴¹L. Salem et C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 92 (1972).
- ⁴²A. Nierth, H. M. Ensslin et M. Hanack, *Liebigs Ann. Chem.* **733**, 187 (1970).
- ⁴³A. P. Krapcho et E. G. E. Jahngen Jr., *J. Org. Chem.* **39**, 1650 (1974).
- ⁴⁴E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 866 (1962).
- ⁴⁵A. Maercker, *Org. Reactions* **14**, 270 (1965).
- ⁴⁶C. J. Pouchert et J. R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra*.