

## 17. Décomposition du percarbonate de *O,O*-*t*-butyle et *O*-isopropényle en solution: acétylation des esters, acides et nitriles

par Robert Lalande, Claude Filliatre, Jean-Jacques Villenave\* et Rabih Jaouhari

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

(20.VI.83)

---

The Free-Radical Decomposition of *O,O*-*t*-Butyl and *O*-Isopropenyl Peroxycarbonate in Solution: the Acetylation of Esters, Acides and Nitriles

### Summary

The free-radical decomposition of *O,O*-*t*-butyl and *O*-isopropenyl peroxycarbonate in substrates possessing mobile H-atoms (S–H) consists mainly in an induced chain process leading to acetylated derivatives of the solvent. Fairly good yields are obtained but the acetylation of functional substrates often gives mixtures of isomers.

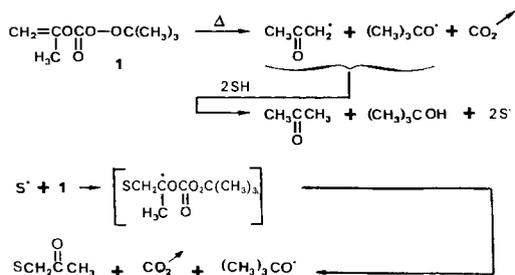
In the case of methyl acetate, the acetylation occurs on the C-atoms adjacent to the carbonyl (acyloxy moiety) and to the O-atom (alkoxy moiety). However, the relative amounts of the isomeric products depend on the concentration of the peroxycarbonate solutions; at lowest concentration, methyl 4-oxopentanoate (acyloxy moiety) is obtained selectively. It is assumed that the free radicals issued from the solvent are able to abstract H-atoms of other molecules of solvent before adding to the double bond of the peroxycarbonate; the more the peroxycarbonate solution is diluted the more the transfers from the C-atom adjacent to the carbonyl to the radicals adjacent to the O-atom are favoured. In the case of methyl alkanoates, H-transfers from the  $\alpha$ -C-atoms to  $\beta$ -radicals of the acyloxy moiety may account for the orientation of the process. Owing to similar H-transfer processes, the acetylation of functional esters, of acids and nitriles is selective in most cases.

---

La décomposition du percarbonate de *O,O*-*t*-butyle et *O*-isopropényle (**1**) en solution dans de nombreux composés (S–H) possédant des atomes d'hydrogène labiles permet de réaliser l'acétylation radicalaire de ces substrats [1]. Cette réaction résulte de l'addition de radicaux libres issus du solvant (S') sur la double liaison du percarbonate et de la décomposition qu'elle induit; les radicaux S' sont eux-mêmes formés au cours de processus d'arrachement d'hydrogène, notamment par les radicaux *t*-butoxyle (*Schéma 1*).

A la suite de l'étude générale, nous avons précisé le comportement des radicaux correspondant aux cyclanes [2], aux cyclanones et oxacyclanes [3], ... en présence du percarbonate **1**, et envisagé dans quelles conditions la substitution pouvait être orientée sélectivement vers certains sites réactifs des molécules.

Schéma 1. Acétylation des substrats S-H par le percarbonate 1



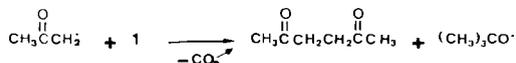
Nous étudions ici l'acétylation des acides et de leurs dérivés. Les esters sont *a priori* susceptibles de soulever des problèmes particuliers. En effet, les deux types d'atomes d'hydrogène activés, en  $\alpha$  du carbonyle et en  $\alpha$  de l'oxygène, rendent possible la compétition entre sites réactifs et donc des variations dans l'orientation de l'acétylation en fonction des conditions expérimentales. Le problème peut se compliquer à la suite d'éventuelles compétitions entre positions  $\alpha$ ,  $\beta$  voire  $\gamma$  par rapport au groupe ou à l'atome activant; pour les acides et les nitriles, seule une concurrence entre sites réactifs de ce type doit, bien sûr, être envisagée.

**Acétylation des esters.** – *Cas de l'acétate de méthyle.* Désirant comparer les réactivités apparentes des fragments acyloxy et alcoxy des molécules d'esters (d'après les quantités des dérivés acétylés formées par réaction avec le percarbonate **1**), nous avons choisi comme modèle l'acétate de méthyle (**2**) qui ne possède que des sites réactifs en  $\alpha$  du groupement fonctionnel; son principal inconvénient est une réactivité plutôt faible vis à vis des radicaux *t*-butoxy [4].

*Résultats.* Les conditions expérimentales (chauffage pendant 2,5 h à 130°C) ont été choisies pour avoir une réaction totale du percarbonate mis en jeu et nous avons opéré avec des quantités relatives variables de percarbonate **1** et d'acétate **2**. Dans tous les cas, nous avons observé la formation de deux dérivés acétylés, **2'a** (côté acyloxy) et **2'b** (côté alcoxy), et de produits secondaires: *t*-butanol, acétone, acétylacétone et déhydrodimères de l'acétate de méthyle.

Le Schéma 1 rend compte de la formation du *t*-butanol et d'une partie de l'acétone, l'autre partie de cette dernière provenant, avec les radicaux méthyle, de réactions de scission en  $\beta$  de radicaux *t*-butoxy (eu égard à la faible réactivité de l'acétate de méthyle, cette scission se produit de manière importante; le rendement en *t*-butanol est faible – 50% environ de la quantité maximale théorique). L'acétylacétone provient de l'addition de radicaux acétonyle, issus de la décomposition du percarbonate, sur la double liaison de ce dernier (Schéma 2); aucun produit correspondant à l'addition

Schéma 2. Formation de l'acétylacétone



d'autres radicaux, *t*-butoxyle ou méthyle en particulier, n'a été identifié dans les mélanges réactionnels. Les déhydrodimères de l'acétate de méthyle, enfin, sont des produits de terminaison, par couplage de radicaux S'.

Les rendements en oxo-4-pentanoate de méthyle (**2'a**), et acétoxy-4-butanone-2 (**2'b**) sont très modestes dans toutes les conditions (25% au mieux, par rapport à la quantité de **1** mise en jeu, dans le cas d'un rapport molaire initial **2**/**1** égal à 50:1, les rendements s'entendant pour l'ensemble des isomères **2'a** et **2'b** isolés des mélanges réactionnels par distillation). Les résultats, consignés dans le *Tableau 1*, montrent que la sélectivité de l'acétynylation en *a* du carbonyle (isomère **2'a**) augmente quand on opère avec des solutions de plus en plus diluées en percarbonate **1** dans le substrat.

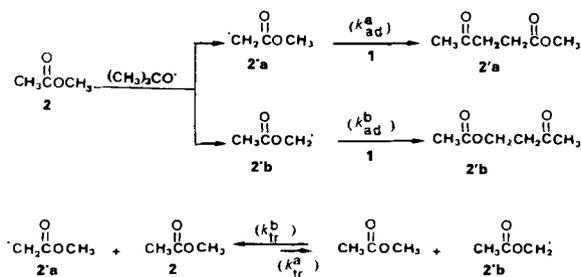
Tableau 1. Orientation de l'acétynylation de l'acétate de méthyle (**2**) par action du percarbonate **1** en fonction de la concentration de **1** dans **2**

<b>1</b> / <b>2</b>	1:10	1:20	1:50	1:100	1:150
<b>2'a</b> / <b>2'b</b>	55:45	66:34	75:25	87:13	98:2

*Discussion.* Pour expliquer ce résultat il n'est pas possible d'invoquer une évolution avec la concentration initiale des solutions, ni de la réactivité des radicaux *t*-butoxyle, ni de l'aptitude à l'addition des radicaux **2'a** ou **2'b**. Notre hypothèse est alors qu'il se produit, en compétition avec l'addition des radicaux S' sur la double liaison du percarbonate, des transferts homolytiques d'hydrogène (nous utiliserons par la suite le vocable abrégé de transferts) entre les atomes de carbone en *a* du groupement fonctionnel de molécules de substrat et les radicaux **2'a** et **2'b**.

Les différentes possibilités d'évolution des radicaux sont représentées dans le schéma 3.

Schéma 3. Addition et transfert pour les radicaux **2'a** et **2'b**



Il est possible d'exprimer les vitesses des étapes élémentaires d'addition et de transfert

$$v_{ad}^a = k_{ad}^a [\mathbf{2'a}] [\mathbf{1}]; \quad v_{tr}^a = k_{tr}^a [\mathbf{2'a}] [\mathbf{2}]$$

$$v_{ad}^b = k_{ad}^b [\mathbf{2'b}] [\mathbf{1}]; \quad v_{tr}^b = k_{tr}^b [\mathbf{2'b}] [\mathbf{2}]$$

Nous disposons de peu d'éléments nous permettant de connaître la répartition initiale entre radicaux **2'a** et **2'b**. En tenant compte des énergies de liaison (effets enthalpi-

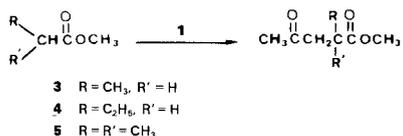
ques), les radicaux **2·a** devraient être prépondérants [5] mais, en se basant sur le caractère électroaccepteur des radicaux *t*-butoxyle [6] et sur le fait que les positions en *a* du carbonyle sont beaucoup plus appauvries en électrons que celles en *a* de l'oxygène, ce sont les radicaux **2·b** qui pourraient être majoritaires. En outre les radicaux méthyle, issus de la scission en  $\beta$  de radicaux *t*-butoxyle, ont un caractère nucléophile [7] et en dépit de leur modeste réactivité [8], ils peuvent contribuer à créer des radicaux **2·a**. Quoi qu'il en soit, la répartition initiale a peu d'importance puisqu'elle va être modifiée par les processus de transfert et que la répartition des produits de réaction ne sera pas le reflet de l'attaque initiale sur les molécules de substrat.

En ce qui concerne l'évolution des radicaux **2·a** et **2·b**, il n'est pas tellement surprenant que les orientations soient différentes. Pour les radicaux **2·a**, les résultats expérimentaux montrent que le transfert ne se manifeste pas même lorsque, par effet de dilution, la concentration en substrat **2** est augmentée dans des proportions importantes. Rendus fortement électrophiles par l'effet électroaccepteur marqué du carbonyle, les radicaux **2·a** sont probablement plus aptes à s'ajouter sur la double liaison qu'à attaquer l'atome de carbone situé en *a* de l'oxygène. Pour les radicaux **2·b**, la constatation expérimentale est inverse, la proportion du transfert par rapport à l'addition augmentant avec la concentration en substrat. Ici, l'absence de préférence pour l'addition semble pouvoir être rapprochée du caractère neutre ou, au plus, faiblement électrophile du radical en *a* de l'oxygène (contrairement au cas des radicaux isomères en *a* du carbonyle, aucune délocalisation de l'électron célibataire ne peut être envisagée). Ainsi, l'accroissement de la sélectivité de l'acétylation en *a* du carbonyle provoquée par diminution de la concentration initiale des solutions de percarbonate **1** dans le substrat est en relation avec le caractère polaire plus ou moins marqué des radicaux issus de ce substrat.

Notre argumentation implique que l'addition des radicaux **2·a**, électrophiles, sur la double liaison du percarbonate soit plus facile que celle des radicaux **2·b**, nettement moins électrophiles. On arrive ainsi à la conclusion que la double liaison du percarbonate possède plutôt un excès d'électrons ce qui ne peut se comprendre, en tenant compte de l'effet donneur moyen du substituant méthyle, qu'en admettant que la fonction percarbonate n'attire les électrons que de façon négligeable.

*Cas des alcanates de méthyle.* Ayant mis en évidence, avec l'acétate de méthyle, l'existence de transferts d'hydrogène de la partie acyloxyle vers la partie alcoyle, il nous a paru intéressant de comparer les réactivités apparentes des atomes de carbone en *a*,  $\beta$ , ... du carbonyle. La comparaison pour les atomes de carbone en *a*,  $\beta$ , ... de l'atome d'oxygène n'aurait pas de sens en raison des transferts. Nous avons étudié l'acétylation, par action du percarbonate **1**, des propionate (**3**), butyrate (**4**) et isobutyrate (**5**) (*Schéma 4*).

Schéma 4. Acétylation d'alcanates de méthyle



Pour des réactions effectuées dans les conditions déjà précisées (2,5 h à 130°C) et avec un rapport molaire initial percarbonate/substrat égal à 1:50 (rapport donnant les meilleurs rendements en dérivés acétonylés), nous avons obtenu les résultats décrits dans le *Tableau 2*.

Tableau 2. *Acétylation d'alcanoates de méthyle*

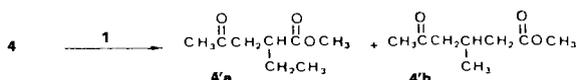
Substrat	Rdt%	% de dérivés acétonylés «côté»		
		alcoyle	acyloyle carbone $\alpha$	acyloyle carbone $\beta$
<b>3</b>	57	2	98	0
<b>4</b>	58	traces	80	20
<b>5</b>	15	0	100	0

On constate que les rendements en dérivés acétonylés (% par rapport à **1**) augmentent considérablement lorsque l'atome de carbone en  $\alpha$  du groupe fonctionnel est secondaire (esters **3** et **4**) au lieu de primaire (ester **2**). Ceci est en accord avec l'observation générale que l'arrachement des atomes d'hydrogène par des radicaux libres est beaucoup plus facile sur les sommets secondaires que sur les primaires [9]. Cependant, pour l'isobutyrate de méthyle (**5**), le rendement est faible en dépit de la grande réactivité attribuée aux sommets tertiaires [9]. Dans ce cas, on peut supposer que c'est l'addition sur la double liaison du percarbonate du radical tertiaire en  $\alpha$  d'un groupe ester qui est difficile, une confirmation à cette hypothèse étant que l'on peut isoler dans les mélanges réactionnels des quantités non négligeables du déhydrodimère de l'ester correspondant au couplage de radicaux tertiaires.

Une seconde remarque est qu'il ne se forme pas ou pratiquement pas de dérivé acétonylé en  $\alpha$  de l'oxygène. Ceci est en accord à la fois avec la grande différence de labilités entre hydrogènes secondaires en  $\alpha$  du carbonyle et hydrogènes primaires en  $\alpha$  de l'oxygène et avec d'éventuels transferts d'hydrogène.

Le dernier point à souligner est la compétition entre l'acétylation en  $\alpha$  (donnant le  $\gamma$ -cétoester **4'a**) et en  $\beta$  (donnant le  $\delta$ -cétoester **4'b**) du groupement fonctionnel du butyrate de méthyle **4** (*Schéma 5*); le phénomène est comparable à celui observé au cours de l'acétylation des cyclanones [3].

Schéma 5. *Acétylation du butyrate de méthyle (4)*



Pour étudier cette compétition, nous avons effectué l'acétylation avec des solutions de plus en plus diluées de percarbonate **1** dans le butyrate **4**; les pourcentages relatifs de dérivés acétonylés **4'a** et **4'b** obtenus sont consignés dans le *Tableau 3*.

Tableau 3. *Orientation de l'acétylation du butyrate de méthyle (4) en fonction de la concentration de 1 dans 4*

1/4 en moles initial	1:5	1:20	1:50	1:100
<b>4'a/4'b</b>	64:36	75:25	80:20	92:8

Ces résultats mettent en évidence l'accroissement simultané de la sélectivité de l'acétylation en  $\alpha$  du carbonyle et de la dilution des solutions de percarbonate. De la même manière que précédemment, nous pensons que l'explication de ce phénomène se trouve dans l'existence, pour chaque type de radical, d'une compétition entre addition et transfert. Initialement, l'arrachement d'hydrogène par les radicaux *t*-butoxyle se produit peut-être un peu mieux en  $\beta$  du carbonyle (l'attaque ne doit cependant pas être très sélective et, en outre, les radicaux méthyle présents dans le milieu arrachent l'hydrogène plutôt en  $\alpha$  du carbonyle). Les radicaux en  $\beta$ , comparables à des radicaux carbonés, ont un certain caractère nucléophile les rendant à la fois peu aptes à s'additionner sur la double liaison du percarbonate et très capables d'attaquer les sites en  $\alpha$ , déficitaires en électrons, des molécules de substrat; ils ont donc tendance à créer, par transfert, des radicaux en  $\alpha$  et ceci d'autant mieux que la concentration en substrat est plus élevée. En ce qui concerne les radicaux en  $\alpha$ , nous avons déjà dit que leur caractère électrophile pouvait expliquer leur «préférence» pour l'addition.

Lors de l'étude de l'acétylation des cyclanones [3], nous avons observé que la substitution est sélective, en  $\alpha$  du carbonyle, pour un rapport molaire percarbonate/substrat égal à 1:20. Comme nous n'avons pas atteint 100% de sélectivité même avec un rapport de 1:100, nous pensons que l'influence du groupe carboxyle des esters sur la compétition «addition–arrachement» se fait moins sentir que celle du groupe carbonyle des cyclanones.

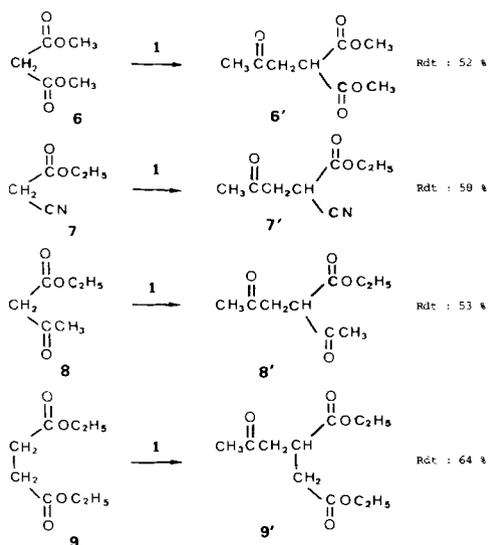
*Cas d'esters fonctionnels.* Dans l'étude générale de l'acétylation [1], nous avons déjà fait état des résultats obtenus avec le malonate de diméthyle (6) et le succinate de diéthyle (9). Nous rappelons ces résultats dans le Schéma 6 en leur ajoutant ceux relatifs au cyanacétate d'éthyle (7) et à l'acétylacétate d'éthyle (8).

Les rendements élevés en dérivés acétylés (évalués, par rapport à la quantité de **1** mise en jeu, pour des fractions acétylées purifiées par distillation) sont en accord avec la grande réactivité des esters fonctionnels en chimie radicalaire [10].

Tous nos essais ont été réalisés avec des rapports molaires initiaux de percarbonate/substrat de 1:50, c'est-à-dire dans des conditions justifiant que l'on observe sélectivement l'acétylation en  $\alpha$  du (ou d'un) carboxyle. Pour des teneurs en percarbonate supérieures, nous avons observé la formation de faibles quantités de dérivés acétylés correspondant aux parties alcoyle des molécules ce qui est en accord avec nos observations précédentes sur le rôle des transferts d'hydrogène.

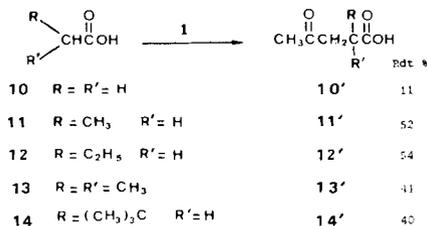
*En résumé,* L'étude de l'acétylation des esters nous a permis de montrer que l'attaque initiale par des radicaux *t*-butoxyle (et probablement aussi méthyle) est susceptible de donner des radicaux correspondant aussi bien à la partie alcoyle qu'à la partie acyloyle des molécules. Par contre, l'addition sur la double liaison, processus fortement influencé par la polarité des radicaux [11], peut être favorisée dans le cas des radicaux en  $\alpha$  du carbonyle, fortement électrophiles, et gênée dans le cas des radicaux en  $\alpha$  de l'oxygène. Ces derniers ont alors la possibilité d'arracher des atomes d'hydrogène en  $\alpha$  du carbonyle d'autres molécules pour donner les radicaux correspondants. Comme les transferts d'hydrogène sont favorisés quand on opère avec de grands excès de substrat et que, d'autre part, le même phénomène intervient entre les divers sites du côté acyloyle, on conclut qu'aux très fortes dilutions l'acétylation tend à se produire sélectivement en  $\alpha$  du carbonyle. Quand le site en  $\alpha$  est un carbone secondaire, on atteint des rendements intéressants par rapport au percarbonate **1** mis en jeu.

Schéma 6. Acétylation d'esters fonctionnels



**Acétylation des acides.** – Les exemples d'additions radicalaires des acides aux alcènes montrent que le produit majoritaire correspond toujours à l'addition du radical en  $\alpha$  du groupe fonctionnel [12]; les principaux produits secondaires proviennent de processus de type ionique [13]. Avec les acides acétique (10), propionique (11), butyrique (12), isobutyrique (13) et diméthyl-3,3 butyrique (14) nous avons aussi observé, par action du percarbonate 1, l'acétylation sur l'atome de carbone en  $\alpha$  du carboxyle. Les rendements en acides alkyl-2 oxo-4-pentanoïques 10', 11', 12', 13' et 14' donnés dans le Schéma 7 sont ceux de réactions effectuées (à 130°C pendant 2,5 h) avec des rapports molaires percarbonate/acide égaux à 1:50 (analyse des fractions acétylées après estérification par le diazométhane).

Schéma 7. Acétylation des acides



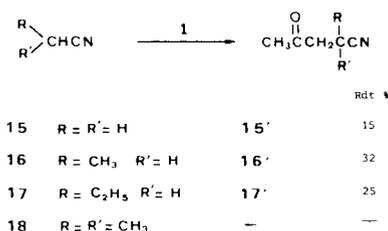
Dans ces conditions, l'acétylation s'est effectuée sélectivement en  $\alpha$  du groupement fonctionnel (pour un rapport molaire 1/acide butyrique 1:5, les rendements respectifs en dérivés  $\alpha$  et  $\beta$  acétylés sont dans un rapport de 85 à 15). Avec l'acide butyrique, on met encore en évidence l'existence de réactions de transfert entre substrat

et radicaux créés initialement. L'arrachement d'hydrogène par les radicaux *t*-butoxyle, électroaccepteurs, porte plutôt sur les sites en  $\beta$  ou éventuellement  $\gamma$  que sur les sites en  $\alpha$  déficitaires en électrons. Il faut donc, qu'au lieu de s'additionner sur la double liaison du percarbonate, les radicaux en  $\beta$  donnent, par transfert, des radicaux isomères en  $\alpha$  pour que les acétonylations apparaissent comme sélectives dans le cas des solutions diluées de percarbonate.

Dans le cas du butyrate de méthyle (4), nous observions encore 8% d'acétylation en  $\beta$  en mettant en jeu un rapport molaire de percarbonate/substrat 1:100. Le fait que, pour l'acide butyrique, la sélectivité soit totale pour un rapport molaire 1:50 montre que l'influence de la fonction carboxyle est plus grande que celle de la fonction carboxylate. Ceci est en accord avec les observations [8] [14] sur la «super réactivité» des sites en  $\alpha$  d'un carboxyle. D'autre part, d'après les rendements d'acétylation des acides isobutyrique (13) et diméthyl-3,3-butyrrique (14) l'encombrement stérique ne diminue pas de manière critique la réactivité apparente (avec l'isobutyrate de méthyle, le rendement en dérivé acétonylé atteignait à peine 15%). Il faut supposer que la présence du groupe carboxyle en  $\alpha$  donne un caractère électrophile très prononcé aux radicaux correspondants dont la constante de vitesse d'addition sur la double liaison du percarbonate est très élevée.

**Acétylation des nitriles.** – Dans les mêmes conditions que pour les esters et les acides (130°C, 2,5 h et rapport molaire 1/substrat 1:50), nous avons effectué l'acétylation de l'acétonitrile (15), du propionitrile (16), du butyronitrile (17) et de l'isobutyronitrile (18) (Schéma 8). Ainsi qu'avec les acides, les seuls dérivés acétonylés obtenus correspondent à l'addition du radical formé en  $\alpha$  du groupe fonctionnel sur la double liaison du percarbonate. Comme on peut penser que les radicaux *t*-butoxyle arrachent initialement plutôt des atomes d'hydrogène en  $\beta$ , la sélectivité observée ne peut une fois encore s'expliquer qu'en faisant intervenir des transferts d'hydrogène.

Schéma 8. Acétylation des nitriles



L'impossibilité dans laquelle nous nous sommes trouvés de réaliser l'acétylation de l'isobutyronitrile 18 est un peu surprenante, encore que des observations analogues aient déjà été rapportées [10b]. Avec l'acide isobutyrique, en effet, nous avons atteint des rendements en dérivé acétonylé de l'ordre de 40%. Peut-être faut-il penser que le radical tertiaire en  $\alpha$  du groupe nitrile est très fortement stabilisé et ne s'additionne pas sur la double liaison du percarbonate; cette hypothèse est d'ailleurs étayée par le fait que le produit majoritaire avec l'isobutyronitrile est le déhydrodimère correspondant au couplage de deux radicaux tertiaires. Les faibles rendements observés, même dans le

cas du propionitrile et du butyronitrile, sont aussi en accord avec une stabilisation des radicaux en  $\alpha$ , stabilisation expliquée par les possibilités de délocalisation offertes par le groupe nitrile supérieures à celles qui existent dans le cas des esters ou des acides [15].

**Conclusions.** – L'étude de l'acétylation d'esters, acides et nitriles confirme que, dans les réactions de type addition radicalaire, les produits formés sont rarement représentatifs des radicaux libres issus de l'arrachement d'hydrogène par des radicaux *t*-butoxyle. Cet arrachement «initial» peut porter sur des carbones en  $\beta$  (voire  $\gamma$ ) du groupe fonctionnel ou sur la partie alcoyle des molécules d'ester mais des transferts d'hydrogène entre les carbones en  $\alpha$  du carbonyle et les radicaux ainsi obtenus créent des radicaux en  $\alpha$  qui, s'additionnant sur la double liaison du percarbonate, accroissent les proportions de dérivés acétylés en  $\alpha$ .

Les transferts d'hydrogène sont favorisés si l'on opère avec des solutions très diluées de percarbonate de *O, O-t*-butyle et *O*-isopropényle, si bien qu'avec des rapports molaires réactif/substrat de l'ordre de 1:50 à 1:100, on réalise sélectivement l'acétylation des acides, esters, nitriles (et aussi, rappelons-le, cétones) en  $\alpha$  du groupe fonctionnel. Comme les rendements sont souvent élevés (plus de 50% en dérivé acétylé isolé, par rapport au percarbonate mis en jeu), que les produits secondaires (*t*-butanol, acétone, acétylacétone et, quelquefois, déhydrodimère du substrat) sont faciles à éliminer par simple distillation et que le substrat en excès peut être aisément récupéré et réutilisé, l'acétylation radicalaire constitue une bonne méthode de synthèse de  $\gamma$ -céto-acides, esters ou même nitriles.

### Partie expérimentale

*Percarbonate de O, O-t-butyle et O-isopropényle (1).* Il est préparé suivant une méthode classique [16] d'obtention des peresters par réaction du chloroformiate d'isopropényle<sup>1)</sup> avec l'hydroperoxyde de *t*-butyle en présence de pyridine et en solution dans le pentane. Le percarbonate liquide, utilisable sans purification, présente, comme le montre l'étude cinétique de sa décomposition [17], une excellente stabilité thermique; sa manipulation ne pose aucun problème particulier.

*Décomposition du percarbonate 1 en solution.* Une solution de percarbonate (0,02 mol, 3,5 g) dans 1 mol de substrat est introduite dans un autoclave et chauffée à 130° pendant 2,5 h dans une étuve thermostatée. Le fractionnement des mélanges réactionnels est réalisé par distillation; après élimination des produits secondaires légers (*t*-butanol, acétone, acétylacétone) et récupération du substrat en excès, les fractions acétylées, séparées du résidu (déhydrodimère du substrat) sont analysées par chromatographie en phase vapeur (quelquefois après estérification au diazométhane).

**Principales caractéristiques des dérivés acétylés obtenus.** – Les températures d'ébullition (Eb) sont données en °C/Torr, celles de fusion (F), non corrigées, en °C. Les spectres de <sup>1</sup>H-RMN ont été enregistrés pour des solutions à 10% dans CCl<sub>4</sub>, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne pour la mesure des déplacements chimiques ( $\delta$  ppm).

*Oxo-4-pentanoate de méthyle (2'a) (lévulinate de méthyle),* Eb: 99–100/24;  $n_D^{20}$ : 1,4235 ([18] Eb: 196/760;  $n_D^{20}$ : 1,4233). <sup>1</sup>H-RMN: 2,1 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 2,3–2,9 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,6 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O).

*Acétoxy-4-butanone-2 (2'b),* Eb: 78–81/15. Ce produit a été identifié par comparaison de ses caractéristiques avec celles d'un échantillon préparé en référence par acétylation (anhydride acétique) [19] de l'hydroxy-4 butanone-2.

*Méthyl-2-oxo-4-pentanoate de méthyle (3'),* Eb: 101–103/25;  $n_D^{20}$ : 1,4285 ([20] Eb: 85–87/15;  $n_D^{20}$ : 1,4270). <sup>1</sup>H-RMN: 1,1 (d,  $J = 6,6$ , 3H, CH<sub>3</sub>–CH); 2,1 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O); 2,1–3,2 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH); 3,7 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O).

<sup>1)</sup> Les chloroformiates vinyliques sont commercialisés par la *Société Nationale des Poudres et Explosifs*; 12, quai Henri IV; F-75181 Paris-cedex 04.

*Ethyl-2-oxo-4-pentanoate de méthyle (4'a)*, Eb: 81–83/0,8;  $n_D^{20}$ : 1,4294 ([21] Eb: 73/0,2).  $^1\text{H-RMN}$ : 0,9 (*t*,  $J = 7,0$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1,1–1,7 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2,0 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,1–3,0 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 3,6 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ).

*Méthyl-3-oxo-5-hexanoate de méthyle (4'b)*. Il a été identifié, dans les mélanges réactionnels, par SM/CG. SM: 158 ( $M^+$ ); 127 ( $(M - \text{CH}_3\text{CO})^+$ ); 101 ( $(M - \text{CH}_3\text{COCH}_2)^+$ ); 85 ( $(M - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)^+$ ); 43 ( $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ ).

*Diméthyl-2-oxo-4-pentanoate de méthyle (5')*, Eb: 50–52/0,6;  $n_D^{20}$ : 1,4331 ([22] Eb: 91,5–92,5/20).  $^1\text{H-RMN}$ : 1,15 (*s*, 6H,  $(\text{CH}_3)_2$ ); 2,0 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,6 (*s*, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3,5 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ).

*Acétonyl malonate de diméthyle (6')*, Eb: 93–95/0,4;  $n_D^{20}$ : 1,4357 ([23] Eb: 135–136/12;  $n_D^{20}$ : 1,4379).  $^1\text{H-RMN}$ : 2,1 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3,0 (*d*,  $J = 6,0$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 3,3 (*d*,  $J = 6,0$  1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 3,6 (*s*, 6H,  $2\text{CH}_3\text{O}$ ).

*Cyano-2-oxo-4-pentanoate d'éthyle (7')*, Eb: 88–91/0,3;  $n_D^{20}$ : 1,4432 ([24] Eb: 69–71/0,1).  $^1\text{H-RMN}$ : 1,3 (*t*,  $J = 6,9$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2,1 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3,0 (*d*,  $J = 5,9$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3,8 (*t*,  $J = 5,9$ , 1H,  $\text{CHCOO}$ ); 4,2 (*q*,  $J = 6,9$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

*Acétyl-2-oxo-4-pentanoate d'éthyle (8')*, Eb: 80–81/0,2;  $n_D^{20}$ : 1,4398 ([25] Eb: 126–128/14;  $n_D^{25}$ : 1,4385).  $^1\text{H-RMN}$ : 1,2 (*t*,  $J = 6,6$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2,1 et 2,2 (2 *s*, 6H,  $2\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,9 (*d*,  $J = 6,2$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 3,8 (*t*,  $J = 6,2$ , 1H,  $\text{CHCOO}$ ); 4,1 (*q*,  $J = 6,6$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).

*Acétonyl succinate de diéthyle (9')*, Eb: 80–82/0,2;  $n_D^{20}$ : 1,4418 ([26] Eb: 135/1,3;  $n_D^{25}$ : 1,4400).  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 1,2 (*t*,  $J = 7,3$ , 6H,  $2\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2,1 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,3–2,9 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ); 4,0 (*q*,  $J = 7,3$ , 4H,  $2\text{CH}_2\text{O}$ ).

*Acide oxo-4-pentanoïque (acide lévulique) (10')*, Eb: 80–82/0,3;  $n_D^{20}$ : 1,4501 ([27] Eb: 115–118/5;  $n_D^{25}$ : 1,4460).  $^1\text{H-RMN}$ : 2,0 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,5–2,8 (*m*, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 10,6 (*s*, 1H, OH).

*Acide méthyl-2-oxo-4-pentanoïque (11')*, Eb: 101–104/0,4;  $n_D^{20}$ : 1,4438 ([27] Eb: 135–136/8;  $n_D^{25}$ : 1,4410).  $^1\text{H-RMN}$ : 1,15 (*d*,  $J = 6,7$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 2,1 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,2–3,3 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 11,8 (*s*, 1H, OH).

*Acide éthyl-2-oxo-4-pentanoïque (12')*, Eb: 112–115/0,8;  $n_D^{20}$ : 1,4662 ([28] Eb: 132/4;  $n_D^{20}$ : 1,4675).  $^1\text{H-RMN}$ : 0,9 (*t*,  $J = 7,3$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1,3–1,9 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2,1 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,1–3,0 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{CHCO}$ ); 12,5 (*s*, 1H, OH).

*Acide diméthyl,2,2-oxo-4-pentanoïque (13')*, F (hexane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 75 ([29] F (hexane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 74,5–75).  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 1,2 (*s*, 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 2,05 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,7 (*s*, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 12,0 (*s*, 1H, OH).

*Acide t-butyl-2-oxo-4-pentanoïque (14')*, F (hexane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 125–126.  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,0 (*s*, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 2,1 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,4–2,9 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 12,3 (*s*, 1H, OH).

Nous n'avons pas trouvé mention de cet acide dans la littérature; comme ses homologues, il a été identifié par CG après transformation en ester méthylique (diazométhane); son analyse centésimale a donné des résultats en accord à 0,3% près avec les valeurs théoriques.

*Oxo-4-pentanenitrile (lévulonitrile, 15')*, Eb: 97/22;  $n_D^{20}$ : 1,4316 ([30] Eb: 95–109/12).  $^1\text{H-RMN}$ : 2,1 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,6 (*m*, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

*Méthyl-2-oxo-4-pentanenitrile (16')*, Eb: 105–108/22;  $n_D^{20}$ : 1,4260 ([31] Eb: 68/1,  $n_D^{16}$ : 1,4288).  $^1\text{H-RMN}$ : 1,3 (*d*,  $J = 6,6$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 2,1 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,4–3,3 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ).

*Ethyl-2-oxo-4-pentanenitrile (17')*, Eb: 95–96/0,8;  $n_D^{20}$ : 1,4349 ([32] Eb: 85–87/0,05).  $^1\text{H-RMN}$ : 0,9–1,9 (*m*, 5H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2,1 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,2–3,0 (*m*, 3H,  $\text{COCH}_2\text{CH}$ ).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Jaouhari, B. Maillard, C. Filliatre & J.-J. Villenave, *Synthesis* 1982, 760.
- [2] R. Jaouhari, C. Filliatre, B. Maillard & J.-J. Villenave, *Tetrahedron* 38, 3137 (1982).
- [3] R. Jaouhari, C. Filliatre, B. Maillard & J.-J. Villenave, *Tetrahedron* 39, 1559 (1983).
- [4] J. C. Allen, J. I. G. Cadogan & D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* 1965, 1918.
- [5] J. A. Howard, *Can. J. Chem.* 77, 2298 (1972).
- [6] A. A. Zavitsas & J. A. Pinto, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7390 (1972); J. M. Tedder, *Tetrahedron* 38, 313 (1982).
- [7] R. S. Davidson, *Quart. Rev.* 21, 249 (1967).
- [8] M. Ben Mhenni, C. Cerceau & B. Blouri, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 823.
- [9] C. Walling, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 1609.
- [10] a) J. C. Allen, J. I. G. Cadogan, B. W. Harris & D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* 1962, 4468; b) M. Cazaux & R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 3381.
- [11] J. M. Tedder & J. C. Walton, *Tetrahedron* 36, 701 (1980).
- [12] H. H. Vogel, *Synthesis* 1970, 99 et références citées.
- [13] J. Moulines & R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 3387.

- [14] *A. B. Ash & H. C. Brown*, *Record. Chem. Progr.* **9**, 81 (1948).
- [15] *B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, G. Placucci & R. C. Sealy*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 885.
- [16] *F. Strain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, B. J. de Witt, H. C. Stevens & H. Langston*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1254 (1950).
- [17] *R. Jaouhari, C. Filliatre & J.-J. Villenave*, *Thermochim. Acta* **60**, 341 (1983).
- [18] *G. J. Cox & H. L. Dodds*, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3391 (1933).
- [19] *J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, A. Pelter, M. G. Morning & G. Popjack*, *Tetrahedron* **5**, 311 (1959).
- [20] *I. F. Bel'skii, N. I. Shuikin & V. M. Shostakovskii*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **152**, 862 (1963).
- [21] *R. H. Jacobson, R. A. Raths & J. H. Mc Donald*, *J. Org. Chem.* **42**, 2545 (1977).
- [22] *S. Eskola*, *Suomen Kemistilehti* **30B**, 52 (1957).
- [23] *H. J. E. Hess & T. H. Cronin*, *Brevet Allemand*, 1.817.146 du 22/11/1969.
- [24] *F. Korte & K. Trautner*, *Chem. Ber.* **95**, 307 (1962).
- [25] *C. D. Hund & K. Wilkinson*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 739 (1948).
- [26] *R. Gelin & H. Chignac*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 139.
- [27] *J. Colonge & J. H. Pouchol*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 832.
- [28] *M. T. Dangyan & E. G. Mesropyan*, *Izv. Akad. Nauk Armyan SSR, Khim. Nauk* **13**, 173 (1960).
- [29] *C. Pascual, D. Wegman, U. Graf, R. Scheffold, P. F. Sommer & W. Simon*, *Helv. Chim. Acta* **47**, 213 (1964).
- [30] *P. Kurtz & H. Düsselkötler*, *Brevet Allemand*, 962.072 du 18/04/1957.
- [31] *E. A. Braude & C. J. Timmons*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3313.
- [32] *G. S. Hammond & G. B. Lucas*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3249 (1955).