

# MECANISMES DE L'OXYDATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES PAR LE TETRACETATE DE PLOMB, MISE EN EVIDENCE PAR RPE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LE COURS HOMOLYTIQUE OU HETEROLYTIQUE DE LA REACTION

M. P. BERTRAND et J. M. SURZUR\*

Université d'Aix-Marseille III, Laboratoire de Chimie Organique B, associé au CNRS LA 109, Rue H. Poincaré,  
13397 Marseille Cedex 4, France

M. BOYER

Université de Provence, Laboratoire de Chimie Organique Physique, Rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4,  
France

et

M. LJ. MIHALOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Studentski 16, POB 550, 11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received in France 19 September 1978; Received in the UK for publication 21 November 1978)

**Résumé**—La comparaison des résultats quantitatifs de l'oxydation des alcools éthyléniques (pentène-4-ol-1, hexène-5-ol-1, allyloxy-2-éthanol) par le tétracétate de plomb, avec ceux de la photolyse des nitrites correspondants, suggère que ces réactions d'oxydation évoluent par voie radicalaire ou par voie ionique (ou concertée) selon les conditions expérimentales. Une étude de RPE confirme les conclusions précédentes dans chacun des cas étudiés.

**Abstract**—A quantitative comparison of lead tetraacetate oxidation of ethylenic alcohols (4-penten-1-ol, 5-hexen-1-ol, 2-allyloxyethanol) with photolysis of the corresponding nitrites suggests that either free radical or ionic (or even concerted) pathways are involved in the former reactions, depending on experimental conditions. An ESR study of these oxidation reactions supports the preceding conclusions in each case.

Il est maintenant couramment admis que l'oxydation des alcools saturés par le tétracétate de plomb en milieu apolaire fait intervenir un radical alkoxyte restant apparié à un radical triacétate de plomb.<sup>1</sup> Une étude de ces réactions par RPE a confirmé cette proposition, puisqu'elle a permis de mettre en évidence les radicaux alkoxyte RO<sup>•</sup> en les piégeant par des dérivés nitroso.<sup>2</sup> Malgré l'intérêt synthétique de la réaction, le mécanisme de l'oxydation des alcools éthyléniques n'est toujours pas élucidé;<sup>1,3</sup> en effet, le tétracétate de plomb peut réagir initialement soit sur le groupement hydroxyle, soit sur la double liaison, et dans l'un comme l'autre cas, le complexe formé peut évoluer ioniquement ou radicalairement selon les conditions expérimentales.

Mihalović a réalisé une étude détaillée de la réaction d'oxydation du pentène-4-ol-1 par Pb(OAc)<sub>4</sub> dans diverses conditions expérimentales<sup>4</sup> parmi lesquelles nous avons retenu l'oxydation initiée thermiquement dans le benzène pur b, l'oxydation initiée thermiquement dans le benzène en présence de pyridine c†, et l'oxydation initiée photochimiquement dans le benzène pur d.

Si l'on se réfère à l'obtention exclusive du produit de cyclisation à 5 chaînons lors de la photolyse du nitrite de pentène-4-ol-1 (dont on a démontré le mécanisme radicalaire, faisant intervenir l'addition intramoléculaire d'un

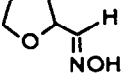
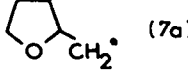
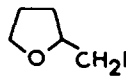
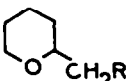
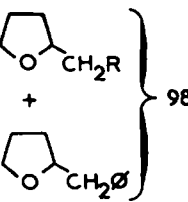
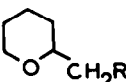
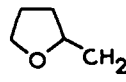
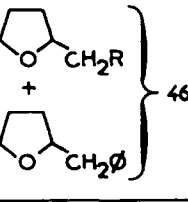
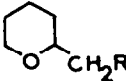
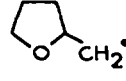
radical alkoxyte sur la double liaison<sup>5</sup>), alors les pourcentages relatifs des acétates cycliques à 5 et 6 chaînons observés par Mihalović<sup>4</sup> sont significatifs de la compétition entre deux mécanismes possibles qui sont: la décomposition ionique (ou concertée) et la décomposition radicalaire de l'espèce mixte intermédiaire, alcoolate-acétate de plomb. Ces résultats sont résumés très schématiquement dans le Tableau 1. De même, nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les résultats épars de la littérature concernant l'oxydation de l'hexène-5-ol-1 2 par le tétracétate de plomb,<sup>4a,6</sup> et les avons rapprochés de ceux observés lors de la photolyse du nitrite correspondant.<sup>3a</sup>

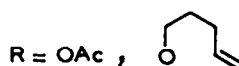
La comparaison de ces résultats avec ceux de la photolyse des nitrites a (formation exclusive du cycle à 5 chaînons pour le substrat 1, et absence de produit de cyclisation à 6 chaînons pour le substrat 2) laisse supposer que les réactions d'oxydation des alcools éthyléniques évoluent au moins partiellement par voie radicalaire dans les conditions c et probablement d, et préférentiellement par voie ionique (ou concertée) dans les conditions b (Schéma 1).

Pour confirmer ces propositions, nous avons d'une part réalisé dans les conditions précédemment retenues, l'oxydation de l'allyloxy-2-éthanol 3 par Pb(OAc)<sub>4</sub>, cet alcool nous paraissant un bon modèle pour mettre en évidence la compétition entre les mécanismes possibles. En effet, la réaction ionique (ou concertée) devrait conduire par addition sur la double liaison à un acétate

†Mihalović<sup>4</sup> a également étudié l'oxydation initiée photochimiquement dans le benzène en présence de pyridine. Il a obtenu des résultats comparables à ceux de la méthode c.

Tableau 1. Résultats comparés de la photolyse du nitrite de pentène-4-ol-1 et de l'oxydation du pentène-4-ol-1 par Pb(OAc)<sub>4</sub>.

substrat	Exp.	Ref.	% relatifs de produits		Radical piégé en R.P.E
			cy. 5	cy. 6	
Pentène-4-ol-1 (1)	a	(5a)	 100	0	 (7a)
	b	(4)	 40	 60	—
	c*	(4)	 } 98	 2	
	d	(4b)	 } 46	 54	



\*photolyse du nitrite; <sup>Δ</sup>oxydation dans le benzène pur; <sup>Δ</sup>oxydation dans le benzène en présence de pyridine; <sup>hν</sup>oxydation dans le benzène pur.

\*Résultats semblables à ceux obtenus photochimiquement dans le benzène en présence de pyridine.<sup>4</sup>

cyclique, et la réaction radicalaire, si l'on se réfère à la photolyse du nitrite correspondant,<sup>5a</sup> devrait conduire à un dioxolanne par l'intermédiaire d'une réaction d'arrachement 1,5 (Schéma 2).

D'autre part, pour poursuivre l'analogie avec l'étude aussi bien quantitative que spectroscopique des réactions de photolyse des nitrites d'alcools éthyléniques,<sup>7</sup> nous avons également essayé de déterminer par RPE, en utilisant les technique de piégeage par les dérivés nitroso, la structure des radicaux qui pouvaient éventuellement se former lors des réactions d'oxydation de ces trois alcools insaturés par Pb(OAc)<sub>4</sub>, dans les conditions b, c et d. Les résultats sont rapportés dans la dernière colonne des Tableaux 1, 2, 4.

#### Oxydation de l'allyloxy-2-éthanol par Pb(OAc)<sub>4</sub>

Dans le Tableau 3, sont résumés les pourcentages chromatographiques des divers produits formés lors des expériences d'oxydation réalisées dans les conditions b, c, d.

Ce Tableau appelle quelques commentaires. On peut noter une fluctuation des pourcentages en dioxolanne 4 et en acétate insaturé 6, particulièrement sensible lors des expériences de type c, pourtant réalisées dans des conditions de concentration toujours identiques. Alors que la pyridine pure a pour effet d'augmenter considérablement le rendement en aldéhyde correspondant, lors de l'oxydation des alcools saturés,<sup>1</sup> cet effet ne semble

pas se faire sentir sur l'oxydation des alcools éthyléniques.<sup>2,4,6</sup> D'après nos résultats avec l'allyloxy-2-éthanol, il semble que ce soit l'acétate correspondant qui subisse une hausse de rendement en présence de pyridine et ce, au détriment du dioxolanne. Si on étudie l'évolution des pourcentages relatifs moyens des produits résultant de la cyclisation et de l'arrachement 1,5 d'hydrogène (Tableau 4), les résultats sont en accord avec les hypothèses émises précédemment, à savoir une réaction presque totalement ionique (ou concertée) lorsqu'elle est initiée thermiquement dans le benzène pur b, et une réaction évoluant de façon préférentielle, voire exclusive, par voie radicalaire dans les conditions c et d (en prenant pour référence les résultats de la photolyse du nitrite d'allyloxy-2-éthanol a).

La comparaison des expériences b, c<sub>I</sub> et c<sub>II</sub> est significative du rôle de la pyridine qui, meilleur agent complexant du plomb que le système π de l'oléfine, pourrait inhiber la formation du complexe intermédiaire entre l'acoolate de plomb et l'oléfine (Schéma 1). Ce complexe étant l'intermédiaire clé proposé par Mihailović pour rendre compte de la cyclisation de nombreux alcools éthyléniques sous l'action du tétracétate de plomb,<sup>1</sup> on conçoit que la pyridine puisse contraindre la réaction à suivre la voie compétitive radicalaire, qui dans le cas des alcools δ-éthyléniques est une réaction d'arrachement 1,5 d'hydrogène en position allylique (Schéma 1).

Tableau 2. Résultats comparés de la photolyse du nitrite d'hexène-5-ol-1 et de l'oxydation de l'hexène-5-ol-1 par Pb(OAc)<sub>2</sub>

Substrat	Exp. Ref.	% relatifs de produits Add. cy. 6	Radical piégé en R.P.E
Hexène-5-ol-1 (2)	a* (5a)	—	
	b (4a) (6)	75  100	—
	c** (6)	—	



\* photolyse du nitrite; <sup>α</sup>oxydation Δ dans le benzène pur; <sup>β</sup>oxydation hν dans le benzène en présence de pyridine.  
 \*On observe un taux élevé de polymères.

\*\*L'expérience a été réalisée dans la pyridine pure (les produits obtenus sont l'acétate d'hexène-5-ol-1 (20%) et l'hexène-5-ol-1 (19%).

Tableau 3. Résultats de l'oxydation de l'allyloxy-2-éthanol par Pb(OAc)<sub>2</sub> dans les conditions b, c et d

Prod.	Exp.	b	c-I	c-II	d
	4	5-7	37-49	59-80	66-81
	5	0,3-1	8-3	5	6-3
	3	3-1,5	3-8	10-4	20-5
	6	2-5	19-15	26-9	4-9
	7	85-72	11-21	0-5	0
	8	4-11	9-0	0	0
non identifié					3 produits

<sup>α</sup>oxydation Δ dans le benzène pur; <sup>α</sup>oxydation Δ dans le benzène en présence de 2 équivalents de pyridine pour 1 équivalent d'alcool; <sup>β</sup>oxydation Δ dans le benzène en présence de 8 équivalents de pyridine pour 1 équivalent d'alcool; <sup>γ</sup>oxydation hν dans le benzène pur.

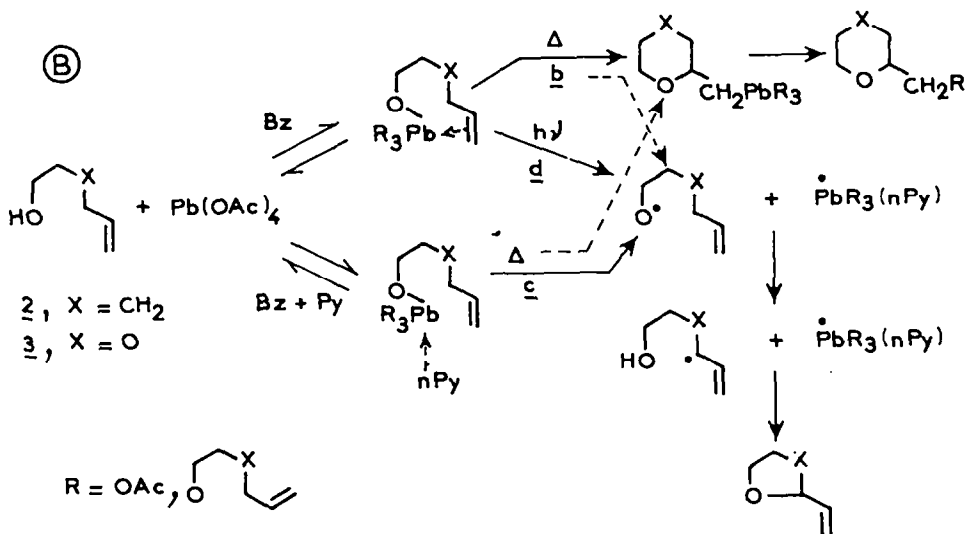
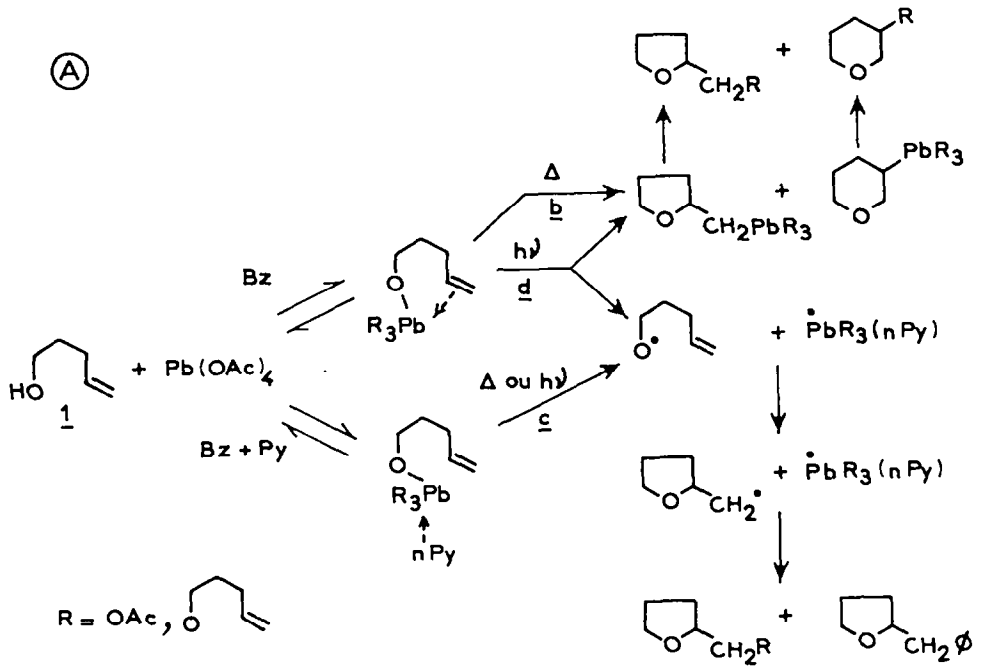


Schéma 1.

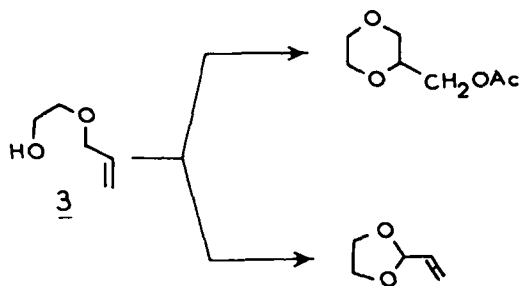

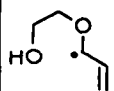
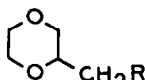

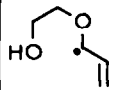
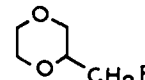

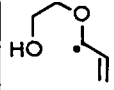
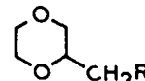

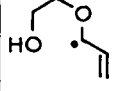
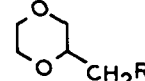

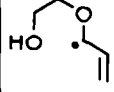
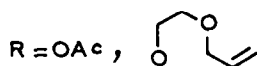


Schéma 2.

Tableau 4. Résultats comparés de la photolyse du nitrite d'allyloxy-2-éthanol et de l'oxydation de l'allyloxy-2-éthanol par Pb(OAc)<sub>4</sub>

substrat	Exp.	Ref.	% relatifs de produits		Radical piégé en R.P.E
			Add. cy 6	Arr. 1,5	
Allyloxy-2 ethanol (3)	a	(5a)	—	 100	
	b		 90	 10	
	c <sub>I</sub>		 20	 80	
	c <sub>II</sub>		 4	 96	
	d		 0	 100	



\* photolyse du nitrite; <sup>b</sup> oxydation  $\Delta$  dans le benzène pur; <sup>c</sup> oxydation  $\Delta$  dans le benzène en présence de pyridine (c<sub>I</sub>, c<sub>II</sub> cf. Tableau 3); <sup>d</sup> oxydation  $h\nu$  sans le benzène pur.

#### Etude de ces réactions par RPE

Les caractéristiques spectrales des nitroxydes formés lors des diverses expériences utilisant le nitrosodurène (ND) perdeutérié comme piège à radicaux sont décrites dans le Tableau 5.

Lors des expériences de photolyse du nitrite de pentène-4-ol-1, <sup>7a</sup> nous avons observé les nitroxydes résultant du piégeage des radicaux tétrahydrofurfuryle soit par le composé nitroso correspondant, formé *in situ* au cours de la réaction, soit par le méthyl-2-nitroso-2-propane (MNP) rajouté au milieu.

Etant donnée la grande stabilité du ND à la lumière UV, nous l'avons préféré au MNP lors des expériences plus récentes et, afin de pouvoir comparer une série de spectres homogène, nous avons préparé le duryl-tétrahydrofurfurylnitroxyde par voie authentique, en utilisant la méthode mise au point au laboratoire, <sup>8</sup> qui consiste en l'action des radicaux stannyle sur l'iodure de tétrahydrofurfuryle, en présence de ND. Le spectre est décrit Tableau 5, ligne I; on observe des spectres tout à fait semblables lors des expériences Ic et Id, ils font apparaître le phénomène de non équivalence magnétique des protons du méthylène en  $\alpha$  de l'azote. <sup>7b</sup>

Les expériences IIa et IIc donnent également des résultats similaires, on observe chaque fois la superposition de deux spectres correspondant à un mélange de

dialkylnitroxydes auxquels nous avons attribué les structures du Schéma 3.

Notons que l'expérience de type d conduite sur le substrat 2 (IIId), dont on ne connaît pas les résultats expérimentaux, fait également apparaître les spectres des nitroxydes résultant de la réaction d'arrachement d'hydrogène-1,5, superposés à celui du duryl-méthyl-nitroxyde.

Nous voudrions souligner en ce qui concerne les précédents essais (I et II), que les réactions d'oxydation initiées thermiquement dans le benzène pur b, font apparaître un mélange complexe de signaux de très faible intensité qui disparaissent rapidement. En revanche, l'apparition des signaux a lieu presque instantanément et avec une grande intensité lors des expériences d'initiation thermique en présence de pyridine c; elle nécessite une période d'induction pour les réactions initiées par la lumière d. Enfin à propos de ces dernières, il faut noter la formation systématique du nitroxyde qui résulte du piégeage des radicaux méthyle produits par la décomposition du tétracétate de plomb. <sup>2,9</sup> Ce spectre est décrit à la dernière ligne du Tableau 5.

Comme l'indiquent les Tableaux 4 et 5, la différence en RPE entre les expériences de type b et c, d réalisées avec l'allyloxy-2-éthanol 3 est moins nette que pour les substrats 1 et 2, puisque dans tous les cas, nous avons pu

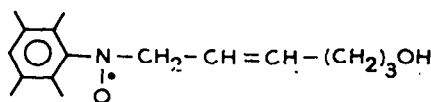
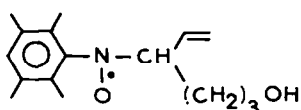
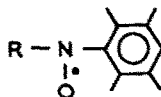


Schéma 3.

Tableau 5. Constantes de couplage en oersted des nitroxydes



R	Exp.	$t^{\circ}\text{C}$	$a_{\text{N}}$	$a_{\text{H}_1}$	$a_{\text{H}_2}$
	I	20	12,8	5,6	12,8
	Ic	80	13	6	13
	Id	20	13,1	5,9	13,1
	IIa- $\alpha$	25	13	6,5	
	IIa- $\beta$		13	9,75	
	IIc- $\alpha$	80	13	6,5	
	IIc- $\beta$		13,1	9,8	
	IIIa	20	12,25	6,5	
	IIIb	25	12,4	6	
	IIIc	75	12,2	6,2	
	III d	20	12,4	6	
CH <sub>3</sub> *		20	13,2	12	
CH <sub>3</sub> **		20	13	11,6	

la désigne l'expérience de photolyse de nitrite  $\beta$  réalisée avec le substrat 1 (cf Tableau 1); Ib désigne l'expérience d'oxydation de type  $\beta$  réalisée avec le substrat 1; etc.

\*Radical détecté lors des expériences d'oxydation initiées photochimiquement  $\beta$ .

\*\*Radical détecté dans un essai à blanc: Pb(OAc)<sub>2</sub> irradié seul dans le benzène en présence de nitroso-durène.

mettre en évidence le radical résultant de la réaction de transfert-1,5 d'hydrogène à partir du radical alkoxyde. Ce résultat n'est pas surprenant, si on considère que le dioxolanne formé par voie radicalaire est produit avec un rendement non négligeable dans les conditions  $\beta$  et si on connaît la sensibilité de la technique de RPE.

L'identification de ce radical est confirmée par les expériences de photolyse du nitrite d'allyloxy-2-éthanol (IIIa). D'autre part, la valeur du  $a_{\text{N}}$  est bien en accord avec la littérature pour les nitroxydes de ce type ayant une fonction éther en  $\beta$  de l'azote.\*

Lors des essais III a, b et d, on observe en outre un radical nitroxyde tertiaire (Schéma 4) qui proviendrait d'une réaction d'arrachement d'hydrogène sur le diox-

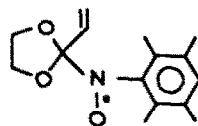


Schéma 4.

olanne qui se forme dans le milieu. L'augmentation de ce signal avec le temps pourrait résulter d'une accumulation du dioxolanne dans le milieu et donc s'accorder avec notre hypothèse.

De cette analyse nous voudrions faire ressortir la cohérence qui existe entre les résultats expérimentaux

quantitatifs et la nature des spectres observés en RPE (Tableaux 1, 2 et 4); ces derniers nous paraissent fournir un bon argument en faveur des mécanismes proposés dans le Schéma 1.

#### CONCLUSION

Ces résultats soulignent à nouveau que les réactions d'oxydation des alcools par le tétracétate de plomb sont très sensibles aux modifications de structure et de milieu.

En ce qui concerne l'oxydation des alcools éthyliques, si on établit un parallèle avec les résultats de la photolyse des nitrites correspondants, a, la nature et les pourcentages des produits formés d'une part, et l'analyse des spectres observés en RPE d'autre part, convergent vers la proposition d'un mécanisme radicalaire pour les réactions d'oxydation thermique en présence de pyridine, g; mécanisme qui peut également devenir l'évolution préférentielle des réactions initiées par la lumière UV, d. En revanche, on ne trouve pas d'analogie entre les réactions de photolyse des nitrites, g, et les réactions d'oxydation initiées thermiquement dans le benzène pur, b. Il est bien démontré que dans les conditions b, la cyclisation des alcools éthyliques conduit à des résultats différents de ceux obtenus avec les réactifs faisant clairement intervenir une attaque électrophile sur la double liaison.<sup>10</sup> Les résultats décrits dans ce mémoire permettent d'écarter l'intervention d'un radical alkoxy libre, ils ne permettent toutefois pas d'apporter d'élément positif quant à la nature ionique ou concertée du mécanisme dans ces conditions.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactions d'oxydation de l'allyloxy-2-éthanol ont été réalisées dans les conditions expérimentales décrites par Mihailović.<sup>4</sup>

##### Réaction thermique dans le benzène pur b

On porte à reflux dans le benzène des quantités stoechiométriques de  $Pb(OAc)_4$ ,  $CaCO_3$  et d'alcool (jusqu'à disparition du précipité caractéristique du tétracétate de plomb quand on rajoute de l'eau à un échantillon). On filtre le mélange réactionnel en lavant plusieurs fois les sels soit au benzène soit à l'éther, puis on lave la phase organique au bicarbonate 10% jusqu'à neutralité, on lave ensuite à l'eau saturée en NaCl. Pour 0,1 mole de chacun des réactants, on utilise 500 ml de solvant, la durée de la réaction est d'environ 4 h; elle est de 2 h quand on opère sur 0,05 mole dans 250 ml de benzène. Bilan matière (g de résidu/g d'alcool introduit): 80%.

##### Réaction thermique dans le benzène en présence de pyridine c

On utilise toujours des quantités stoechiométriques de  $Pb(OAc)_4$ ,  $CaCO_3$  et d'alcool, auxquelles on rajoute soit 2 équivalents de pyridine pour un équivalent d'alcool (conditions c<sub>1</sub>), soit 8 équivalents de pyridine pour un équivalent d'alcool (conditions c<sub>2</sub>). Pour 0,5 mole d'alcool dans 500 ml de benzène, la réaction est terminée après 1 h 30 min de reflux, le traitement diffère légèrement par le fait qu'on lave à l'eau acidulée pour éliminer la pyridine. Bilan matière: 70%.

##### Réaction photochimique dans le benzène pur d

La réaction est initiée en irradiant des solutions contenant les proportions déjà décrites de solvant et de réactants, par une lampe plongeante à haute pression de mercure (HANAU Q 81 ou TQ 150), la température est maintenue entre 25 et 30°C par un refroidissement. Comme pour les expériences précédentes, le milieu est agité magnétiquement, le traitement est identique à b.

† Bien que cela soit difficilement explicable, nous avons observé que les réactions initiées thermiquement en présence de pyridine ne sont pas reproductibles en l'absence de  $CaCO_3$ .

La durée de l'irradiation est d'environ 4 h pour 0,1 mole d'alcool; 2 h 30 min pour 0,05 mole. Bilan matière: 60 à 80%.

Les pourcentages chromatographiques des divers produits formés ont été déterminés sur le résidu brut, en utilisant la CPV sur colonne Carbowax en programmation de température entre 50 et 200°.

##### Identification des produits

Nous avons pu identifier la presque totalité des produits grâce à la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse sur appareil Varian MAT 111 avec une colonne OV 225(3%). Pour les produits majeurs, l'identification a été confirmée soit par comparaison des temps de rétention à ceux d'échantillons authentiques, soit après isolement en CPV préparative, à l'aide d'autres méthodes spectroscopiques.

**Dioxolane 4** (Tableau 3). Son spectre de masse fait apparaître un ion moléculaire de masse 100 et présente des fragments abondants de masse 73 ( $M-CH_2-CH$ )<sup>+</sup> et 99 ( $M-H$ )<sup>+</sup>. L'identification a été confirmée par comparaison en CPV de son temps de rétention à celui d'un échantillon authentique.

**L'aldéhyde 5** (Tableau 3). Cette structure a été attribuée au composé dont le spectre de masse présente un ion moléculaire de masse 100, ainsi que des fragments abondants de masse 71 ( $M-CHO$ )<sup>+</sup> et 58 ( $H-C-C-H$ )<sup>+</sup> ion radical formé par réarrange-



ment de McLafferty à partir de l'ion moléculaire ( $M-CH_2-CH-CH_2$ )<sup>+</sup>. On observe également les ions fragments de masse 41 ( $CH_2=CH-CH_2$ )<sup>+</sup> et 43( $H-C-CH_2$ )<sup>+</sup>.



**L'alcool 3** non transformé a été identifié par comparaison en CPV de son temps de rétention à celui d'un échantillon authentique.

**L'acétate 6** (Tableau 3). Ce composé n'a pu être identifié par SM étant donné l'absence de pic moléculaire. Nous l'avons donc isolé en CPV préparative; la structure est bien en accord avec le spectre de RMN observé: 2.02 ppm, 3 H-singulet,  $CH_3-CO-$ ; 3.55 ppm, 2H-triplet,  $O-CH_2-CH_2-O-CO-$ ; 3.96 ppm, 2H-doublet élargi,  $O-CH_2-CH-$ ; 4.15 ppm, 2H-triplet,  $O-CH_2-CH_2-O-CO-$ ; 5.1 à 6.1 ppm, 3H-multiplet caractéristique du groupe  $CH_2=CH-$ ; SM: les ions fragments principaux ont pour masse: 101 ( $M-CH_2-C$ )<sup>+</sup>, 87( $M-CH_2-CH-CH_2O$ )<sup>+</sup>, 84 ( $M-CH_2COOH$ )<sup>+</sup>



résultant d'une transposition de McLafferty à partir de l'ion moléculaire, 71, 55, 43 ( $CH_3C$ )<sup>+</sup>, 41 ( $CH_2=CH-CH_2$ )<sup>+</sup>.



**L'acétate 7** (Tableau 3). Ce composé a été isolé en CPV préparative et donc, conjointement au spectre de masse nous possédons des données IR et de RMN. IR: l'absence de double liaison est mise en évidence par l'absence de vibrations d'élongation caractéristiques  $\nu C=C$  et  $\nu C-H$ . On observe les vibrations caractéristiques du groupe acétate:  $\nu C=O$  à 1745  $cm^{-1}$ ,  $\nu C-O$  à 1235  $cm^{-1}$  et  $\delta CH_2-CO-O$  à 1370  $cm^{-1}$ . RMN: 2.5 ppm, 3H-singulet,  $CH_3-CO-$ ; 3.1-4.1 ppm, 9H-multiplet,  $O-C-H$ . SM: L'ion moléculaire est très faible, les fragments les plus abondants sont l'ion de masse 117, correspondant à ( $M-CH_2CO$ )<sup>+</sup>, l'ion radical de masse 100 correspondant à ( $M-CH_2COOH$ )<sup>+</sup> produit par réarrangement de type McLafferty à partir de l'ion moléculaire. On observe également les ions de masse 87 ( $M-CH_2-C-O-$



$CH_2$ )<sup>+</sup> et 73 ( $CH_2-C-O-CH_2$ )<sup>+</sup>.



**L'éther 8** (Tableau 3). Ce composé a été identifié par son spectre de masse qui présente un ion moléculaire de masse 202. La structure proposée a été confirmée après CPV préparative, par spectrométrie de RMN. RMN: 4.9-6.3 ppm, 3H-massif caractéristique des protons éthyliques d'un groupement allyle; 3.1-4.1 ppm, 15 H-massif complexe des  $H-C-O$ . SM: l'ion moléculaire est très peu abondant, on distingue parmi les ions frag-

ments les plus abondants, les ions de masse 145, 117, 100 ( $M-CH_2-CH-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ )<sup>+</sup>, 87, 73, 57. L'identification des autres produits de la réaction est rendue difficile par leur faible abondance et par l'absence de pic moléculaire dans leur spectre de masse. On peut toutefois suspecter la formation d'un composé dont la structure s'accorde avec celle du benzyt-2-dioxanne étant donné que les fragments les plus abondants en SM ont pour masse 91 ( $Ph-CH_2$ )<sup>+</sup> et 87 ( $M-Ph-CH_2$ )<sup>+</sup>.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>M. Lj. Mihailović et R. E. Patch, Dans *Selective Organic Transformations* (Edité par B. S. Thyagarajan), Vol. 2, p. 97. Wiley Interscience, New York and London (1972).
- <sup>2</sup>S. Forshult, C. Lagercrantz et K. Torisell, *Acta Chem. Scand.* **23**, 522 (1969).
- <sup>3</sup>R. M. Moriarty, Dans *Selective Organic Transformations* (Edité par B. S. Thyagarajan), Vol. 2, p. 183. Wiley-Interscience, New York and London (1972).
- <sup>4</sup>M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, N. Pavlović, S. Konstantinović et S. Djokić-Mazinjanin, *Helv. Chim. Acta* **56**, 3056 (1973); <sup>5</sup>M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, S. Djokić-Mazinjanin, D. Marinković et S. Konstantinović, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **43**, 69 (1978).
- <sup>6</sup>J. M. Surzur, M. P. Bertrand et R. Nouguier, *Tetrahedron Letters* 4197 (1969); <sup>7</sup>M. P. Bertrand et J. M. Surzur, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2393 (1973).
- <sup>8</sup>S. Moon et L. Haynes, *J. Org. Chem.* **31**, 3067 (1966).
- <sup>9</sup>P. Tordo, M. P. Bertrand et J. M. Surzur, *Tetrahedron Letters* 1799 (1970); <sup>10</sup>M. P. Bertrand et J. M. Surzur, *Ibid.* 1799 (1970).
- <sup>11</sup>E. Flesia et J. M. Surzur, *Ibid.* 123 (1974).
- <sup>12</sup>S. Terabe, K. Kuruma et R. Konaka, *J. C. S. Pertin II* 1252 (1972).
- <sup>13</sup>M. Lj. Mihailović, *Lectures in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3, S-111 (1976).