

DÉCOMPOSITION DU PERCARBONATE DE O,O-*t*-BUTYLE ET O-ISOPROPÉNYLE EN SOLUTION DANS DES CYCLANES

R. JAOUHARI, C. FILLIATRE, B. MAILLARD et J. J. VILLENAVE*

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

Résumé—L'étude de la thermolyse du percarbonate de O,O-*t*-butyle et O-isopropényle dans le cyclohexane a permis de préciser le mécanisme du processus d'acétylation radicalaire de ce substrat. Des radicaux libres S', issus du solvant, viennent s'additionner sur la double liaison du perester entraînant, après deux réactions de scission en β, la formation d'anhydride carbonique et de cyclohexylacétone ainsi que la libération de radicaux *t*-butoxyle. Par arrachement d'hydrogène au solvant, ces derniers régénèrent des radicaux S' permettant ainsi le déroulement d'un processus en chaîne. Une extension à d'autres cyclanes a montré par ailleurs que la réaction peut constituer une méthode convenable de synthèse des cyclanylacétone. La comparaison, au cours de compétitions deux à deux, des comportements de différents substrats a permis d'établir que leur réactivité globale ne dépend pas seulement de la labilité des atomes d'hydrogène mais fait intervenir des phénomènes plus complexes tels que des transferts entre hydrocarbures et radicaux hydrocarbonés.

Abstract—Thermolysis of O,O-*t*-butyl and O-isopropenyl percarbonate in cyclohexane involves free-radical acetylation of solvent. Free radicals derived from solvent add to the percarbonate double bond and after a double β-scission reaction, cyclohexylacetone carbon dioxide and *t*-butoxy radicals are formed. Abstracting H atoms from the solvent, *t*-butoxy radicals regenerate free radicals from solvent, and the reaction becomes a chain process. Extending the study to other cycloalkanes it has been shown that the process is a general synthesis method for cycloalkylacetones. On the other hand, competitive reactions of pairs of solvents have shown that the reactivity of the substrates depends on H atom lability and on more complex phenomena like transfers between hydrocarbons and C-centred free-radicals.

Au cours d'une étude sur la thermolyse du percarbonate de O,O-*t*-butyle et O-isopropyle en solution,¹ nous avons été amenés, pour expliquer une partie des résultats, à invoquer un processus de décomposition induite du perester faisant intervenir l'évolution d'un radical libre intermédiaire du type 1' (Σ = H) avec formation d'acétone et de radicaux *t*-butoxyle; un mécanisme analogue avait été d'ailleurs proposé dans le cas de la décomposition induite du diperoxyarbonate d'isopropyle.²

A la suite de ces hypothèses, il nous a paru intéressant de chercher à obtenir des radicaux 1' diversement substitués, leur évolution étant susceptible de conduire à différentes méthyl cétones. Nous avons alors décidé d'utiliser, comme composé de base, le percarbonate de O,O-*t*-butyle et O-isopropényle 1 (préparé "classiquement"³ à partir du chloroformiate d'isopropényle) et d'adopter, comme stratégie, le processus d'addition de radicaux libres Σ' sur le site insaturé. En transposant au percarbonate 1, le schéma des additions radicalaires observées dans le cas des esters d'isopropényle⁵ et en

reprenant le mécanisme d'évolution invoqué pour les radicaux adduits,¹ nous pouvions en effet attendre la suite de réactions représentée dans la Fig. 1.

Dans un premier temps, notre étude a porté sur l'addition du radical cyclohexyle Σ₆ formé au cours de l'arrachement, par le radical *t*-butoxyle, d'un atome d'hydrogène au cyclohexane Σ₆H. C'est avec ce substrat que nous avons pu établir un mécanisme réactionnel capable de rendre compte des résultats de manière convenable.

Par la suite, nous avons envisagé une extension à d'autres cyclanes dans le but, d'une part de mettre au point une méthode générale de préparation de cyclanylacétone, d'autre part d'obtenir des renseignements sur les réactivités relatives des différents substrats envisagés.

Décomposition du percarbonate 1 dans le cyclohexane

Dans le mélange réactionnel obtenu après la thermolyse du percarbonate 1 dans le cyclohexane (rapport molaire perester/solvant : 1/10), nous avons pu identifier

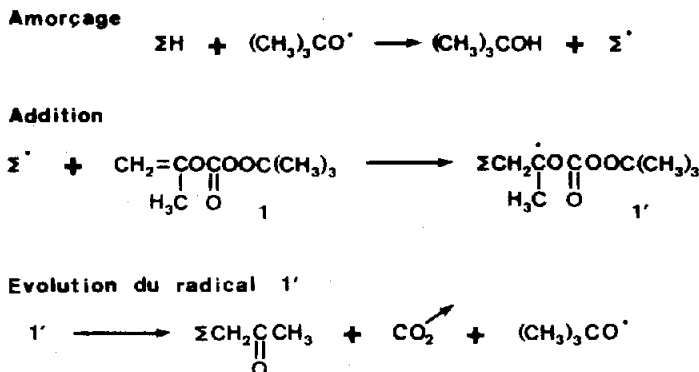


Fig. 1. Suite des réactions lors de la décomposition du perester 1 dans le cyclohexane.

le *t*-butanol 2, l'acétone 3, la cyclohexylacétone 4, l'acétonylacétone 5 et le dicyclohexyle 6; les proportions de ces produits, peu dépendantes de la température, sont rapportées dans le Tableau 1.

Tous les produits sont issus de l'évolution des radicaux libres *t*-butoxyle et acétonyle formés au cours de l'homolyse du percarbonate. C'est ainsi que le *t*-butanol résulte de l'arrachement d'hydrogène au cyclohexane par les radicaux *t*-butoxyle; la scission en β de ces radicaux donne de l'acétone de même que l'arrachement d'hydrogène par les radicaux acétonyle; le bicyclohexyle est, lui, le résultat du couplage des radicaux cyclohexyle Σ_6 formés lors de l'arrachement d'hydrogène au solvant. Les seules ambiguïtés concernent la cyclohexylacétone et l'acétonylacétone qui ont deux origines possibles: (a)—le couplage entre radicaux libres cyclohexyle et acétonyle ou entre radicaux acétonyle; (b)—le processus de décomposition du percarbonate 1 induite par l'addition sur la double liaison de radicaux, cyclohexyle dans un cas, acétonyle dans l'autre.

Pour résoudre le problème de la provenance des cétones 4 et 5, nous nous sommes appuyés sur les résultats d'études que nous avons menées sur le comportement des radicaux libres cyclohexyle et acétonyle (en thermolysant le peroxyde de di-*t*-butyle dans des mélanges cyclohexane-acétone de compositions diverses, nous avons obtenu les radicaux correspondant aux deux solvants ou nous avons analysé leurs produits de couplage). Les résultats, consignés dans le Tableau 2, mettent en lumière le fait que, quelles que soient leurs quantités relatives, les radicaux cyclohexyle et acétonyle conduisent, par couplage, à des proportions de cyclohexylacétone beaucoup plus faibles que celles observées lors de la décomposition du percarbonate 1 dans le cyclohexane.

Nous en avons conclu que le phénomène de couplage des radicaux libres cyclohexyle et acétonyle ne pouvait être responsable de la formation de la majeure partie de la cyclohexylacétone et, donc, qu'il fallait plutôt invoquer l'addition de radicaux cyclohexyle sur la double liaison du perester et la décomposition induite de ce dernier.

Des études cinétiques, par Analyse Microcalorimétrique Différentielle, de la décomposition du percarbonate 1 dans le triisopropylbenzène, le phtalate de di-*n*-butyle ou l'octadécane^c nous ont permis de vérifier notre hypothèse et de nous rendre compte que l'acétonylacétone est, elle aussi, vraisemblablement issue d'un processus d'addition sur la double liaison. Dans tous les cas, en effet, la formation d'acétone substituée ou d'acétonylacétone a pu être associée à des accélérations importantes des processus induites par l'addition de radicaux sur la molécule de percarbonate.

Ainsi, à la suite des études chimiques et cinétiques, nous avons pu proposer un schéma global, représenté Fig. 2, pour la réaction que nous avons qualifiée, en fonction de son produit principal, de processus d'acétylation du cyclohexane.

Méthode générale d'acétylation des cyclanes

Le rendement élevé en cyclohexylacétone, ajouté au fait que le fractionnement des mélanges réactionnels ne présente pas de grandes difficultés, nous a conduits à penser que la décomposition du percarbonate 1 peut constituer une méthode de synthèse commode de cyclanylacétone. Nous avons alors cherché à étendre la réaction à d'autres modèles que le cyclohexane.

Mise au point du protocole expérimental. En conservant le cyclohexane comme solvant, nous nous sommes préoccupés de trouver les conditions opératoires

Tableau 1. Produits de la décomposition^a du percarbonate 1 dans le cyclohexane

température (°C)	durée (h)	2 ^b	3 ^b	4 ^b	5 ^b	6 ^b
115	12	0,77	0,10 ^c	0,72	0,07	< 0,05
130	2,5	0,83	0,10 ^c	0,65	0,07	< 0,05
145	1	0,81	0,15 ^c	0,61	0,07	< 0,05

^a rapport molaire solvant/percarbonate = 10/1 ; ^b nombre de moles pour 1 mole de percarbonate mise en jeu ; ^c évaluation imprécise en raison de la volatilité de l'acétone.

Tableau 2. Décomposition^a du peroxyde de di-*t*-butyle dans des mélanges acétone-cyclohexane

cyclohexane/acétone/peroxyde ^b	4 ^b	5 ^b	6 ^b
5/5/1	0,07	0,04	0,03
10/10/1	0,14	0,05	0,05
10/2/1	0,05	0,01	0,05
2/10/1	0,10	0,18	0,02

^a température : 130°C, durée 20 h ; ^b nombre de moles par mole de peroxyde mis en jeu.

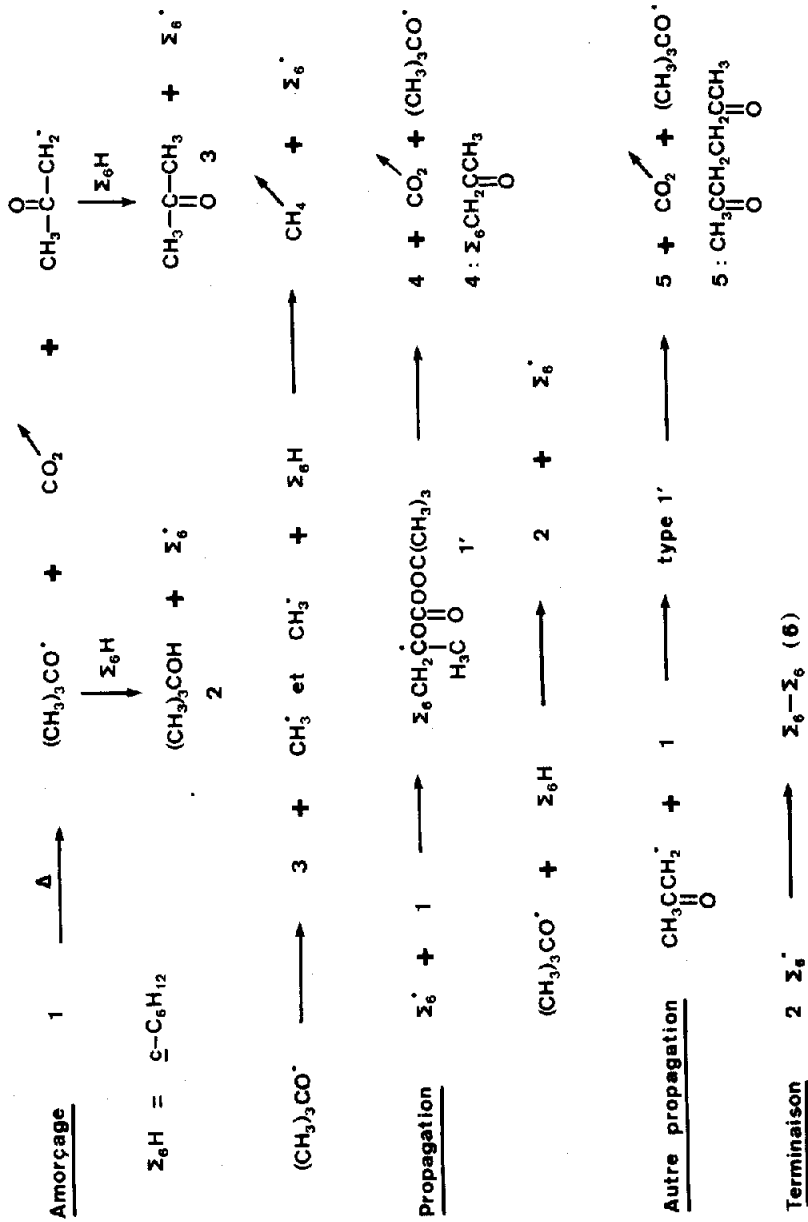


Fig. 2. Schéma global de l'acétylation radicalaire du cyclohexane.

conduisant aux rendements les plus élevés en acétone substituée. La température ayant peu d'effet sur la réaction, nous en avons choisi une (130°) telle que la totalité du percarbonate mis en jeu ait réagi dans un temps raisonnable (2,5 h) et nous avons réalisé des compositions en solution pour différents rapports molaires solvant:percarbonate 1. Les meilleurs rendements en cyclohexylacétone ont été obtenus pour un rapport molaire 5:1.

Cas de dérivés monocycliques. Dans des conditions optimales que nous avons définies, nous avons soumis à la réaction d'acétylation une série de cyclanes, les cyclopentane (Σ_5H), cyclohexane (Σ_6H), cycloheptane (Σ_7H) et cyclooctane (Σ_8H). Chacun de ces substrats a conduit à l'acétone substituée 4 correspondante accompagnée, en dehors du *t*-butanol et de traces d'acétone, de très faibles quantités d'acétonylacétone 5 et de déhydrodimère du solvant 6. Dans le Tableau 3, nous avons rapporté les quantités de cétones 4 et 5 obtenues dans les différents cas; nous avons aussi indiqué le rendement en cyclanylacétone isolée.

La principale constatation qu'appelle le Tableau 3 est que la décomposition du percarbonate 1 constitue une méthode assez efficace d'obtention par voie radicalaire du dérivé acétonylé du cyclane utilisé comme solvant. Une analyse plus fine des résultats amène cependant à s'arrêter sur la légère diminution du rendement en cyclanylacétone qui se produit quand la taille du cycle augmente.

Pour essayer d'expliquer ce phénomène, nous nous sommes référés au schéma réactionnel retenu dans le cas du cyclohexane (Fig. 2). Suivant ce schéma, les différences de réactivité entre les divers cyclanes peuvent résulter, soit d'une plus ou moins grande facilité, suivant les substrats, de l'arrachement d'hydrogène par les radicaux *t*-butoxyle ("seconde" étape de la phase de propagation), soit d'une plus ou moins grande aptitude des radicaux issus du solvant à s'additionner sur la double liaison du percarbonate ("première" étape de la phase de propagation). En fait, deux types d'arguments permettent de penser que le rendement en cyclanylacétone est plutôt relié à l'étape d'arrachement d'hydrogène.

En premier lieu, nous avons constaté que le classement des substrats suivant le rendement en cétone substituée 4 est comparable à leur classement suivant la labilité des atomes d'hydrogène. Pour établir ce dernier, nous n'avons pu utiliser directement la méthode consistant à prendre comme mesure de la labilité des hydrogènes le rapport des quantités de *t*-butanol (arrachement) et acétone (scission en β des radicaux *t*-butoxyle) car, lors de la décomposition du percarbonate 1, une partie de l'acétone peut provenir de l'arrachement d'hydrogène par des radicaux acétonyle. Nous avons alors étudié les rapports *t*-butanol/acétone

dans des mélanges réactionnels obtenus en décomposant le peroxyde de di-*t*-butyle dans les quatre cyclanes ($\theta = 130^\circ$; $t = 18$ h; proportions molaires solvant/péroxyde = 10:1, ce dernier donnant naissance à deux radicaux *t*-butoxyle par molécule). Nous avons obtenu des proportions relatives de 2/3 voisines de 95:5 pour Σ_5H et Σ_6H et 75:25 pour Σ_7H et Σ_8H , soit un classement suivant la labilité des hydrogènes qui est bien comparable à celui établi suivant les rendements en cyclanylacétone.

En second lieu, nous avons observé que les quantités de déhydrodimère 6 obtenues sont faibles (<5%) pour tous les solvants étudiés. Bien que nous ne disposions pas de renseignements sur la réaction de dismutation entre radicaux, nous pensons que ces faibles rendements en déhydrodimère sont en faveur de l'hypothèse de la prédominance de l'étape d'arrachement d'hydrogène; en effet, quand ils sont formés, les radicaux cyclanyl semblent avoir, comme évolution principale, l'addition sur la double liaison du percarbonate, addition conduisant à la cyclanylacétone 4.

Exemple d'acétylation d'un dérivé bicyclique. Désirant savoir si notre réaction peut être appliquée à des modèles plus compliqués que les cyclanes, nous avons décomposé le percarbonate 1 dans le norbornane (NBH). Comme nous l'avons indiqué dans la Fig. 3, nous n'avons obtenu qu'un seul des isomères de position possibles, la norbornanyl-2 acétone (NBH); en outre, seul le dérivé avec le groupe acétonyle en position *exo*, identique à l'adduit radicalaire de l'acétone au norbornène,⁷ a été isolé. L'absence de réactivité du pont méthylénique et des sommets situés en tête de pont, ajoutée à l'encombrement stérique qui n'autorise que l'approche *exo* du cycle,⁸ justifie la sélectivité observée.

Sur le plan quantitatif, l'étude du norbornane nous a conduits aux résultats suivants: (a) nombre de moles d'acétone substituée NB4 par mole de 1 = 0,44; (b) nombre de moles d'acétonylacétone 5 par mole de 1 = 1,16; (c) rendement en norbornanyl-2 acétone isolée par rapport à 1 = 38%; (d) proportions relatives 2:3 lors de la décomposition du peroxyde de *t*-butyle dans le norbornane = 65:35. Ces résultats, en accord avec l'hypothèse effectuée précédemment sur la réactivité (le ren-

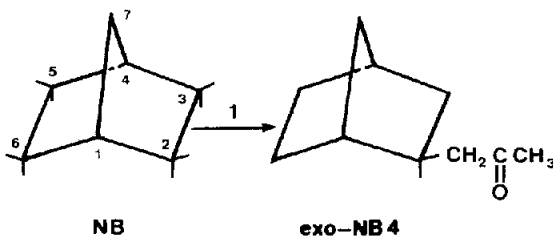


Fig. 3. Acétylation du norbornane par décomposition du percarbonate 1.

Tableau 3. Décomposition^a du percarbonate 1 en solution dans des cyclanes

cyclane	Σ_5H	Σ_6H	Σ_7H	Σ_8H
4 ^b	0,76	0,73	0,65	0,58
5 ^b	0,10	0,07	0,16	0,13
R ^{dit} en 4 ^c	57 %	55 %	52 %	47 %

^a $\theta = 130^\circ C$, $t = 2,5$ h, solvant/percarbonate = 5/1 ; ^b nombre de moles par mole de percarbonate ; ^c rendement en produit isolé par rapport au percarbonate.

dement en cyclanylacétone diminue en même temps que la labilité apparente des hydrogènes) montrent que notre méthode d'acétylation des cyclanes peut être appliquée avec des rendements acceptables, même dans des cas *a priori* complexes.

Décomposition du percarbonate 1 dans des mélanges de cyclanes

La comparaison des rendements en cyclanylacétone ne donnant qu'une estimation de la réactivité globale des cyclanes, nous avons tenté d'obtenir des renseignements supplémentaires en mettant les substrats en compétition deux à deux. Partant de la constatation que l'évolution principale des radicaux cyclohexyle est l'addition sur la double liaison, nous pensions en effet, qu'en décomposant le percarbonate 1 dans des mélanges équimoléculaires de solvants, la comparaison des quantités des deux cyclanylacétone 4 pourrait constituer une évaluation des labilités respectives (vis-à-vis de radicaux *t*-butoxyle) des hydrogènes des deux substrats.

Nous avons ainsi envisagé quatre mélanges binaires des cinq cyclanes $\Sigma_6\text{H}$ et $\Sigma_5\text{H}$, $\Sigma_7\text{H}$, $\Sigma_8\text{H}$ et NBH (nous avons fait participer le norbornane aux compétitions puisque, comme les autres cyclanes, il ne donne qu'une seule acétone substituée 4) et, après décomposition du percarbonate 1 dans ces mélanges ($\theta = 130^\circ$; $t = 2,5$ h; proportions molaires $\Sigma_n\text{H}:\Sigma_6\text{H}:1 = 5:5:1$), nous avons mesuré les quantités relatives d'acétone substituées 4 (Σ_5-4 , Σ_7-4 , Σ_8-4 et NB-4: Σ_6-4). Nous avons alors obtenu les résultats suivants:

$$\Sigma_5-4:\Sigma_6-4 = 0.6$$

$$\Sigma_7-4:\Sigma_6-4 = 1.5$$

$$\Sigma_8-4:\Sigma_6-4 = 3.0$$

$$\text{NB-4}:\Sigma_6-4 = 0.6.$$

Ainsi, alors que le classement des substrats suivant les labilités décroissantes des hydrogènes déterminé précédemment (décomposition du peroxyde de di-*t*-butyle, dans chacun des cyclanes) était ($\Sigma_5\text{H} \sim \Sigma_6\text{H} > \Sigma_7\text{H} \sim \Sigma_8\text{H} > \text{NBH}$) nous avons obtenu, en réalité, le classement presque inverse (au norbornane près) $\Sigma_8\text{H} > \Sigma_7\text{H} > \Sigma_6\text{H} > \Sigma_5\text{H} \sim \text{NBH}$. Nous avons cherché une justification à cette inversion inattendue. Comme il nous semblait difficile de remettre en cause le fait que l'addition d'un radical cyclanyle sur la double liaison du percarbonate 1 est l'évolution principale de ce radical, nous nous sommes arrêtés à une interprétation faisant intervenir l'arrachement d'hydrogène aux cyclanes par des radicaux cyclanyle. Nous avons ainsi admis que le radical formé majoritairement par transfert à partir des radicaux *t*-butoxyle est capable soit de s'additionner sur la double liaison, soit d'arracher un hydrogène au cyclane moins réactif, vis-à-vis des radicaux *t*-butoxyle, que celui dont il dérive.

En prenant, par exemple, le cas du mélange $\Sigma_8\text{H}:\Sigma_6\text{H}$, il suffit que les radicaux cyclohexyle soient capables d'arracher des atomes d'hydrogène au cyclooctane plus vite qu'ils ne s'additionnent sur la double liaison du percarbonate pour que l'on obtienne finalement plus de cyclooctylacétone que de cyclohexylacétone.

Notons que le type de transfert entre radicaux hydrocarbonés et substrat que nous invoquons a déjà été signalé.^{9,10} Il est évident que, dans le cas des cyclanes, il

exclut toute possibilité de réaliser, comme nous le souhaitons, des mesures des réactivités relatives réelles des substrats mais nous devons souligner qu'il laisse aussi planer un doute sur beaucoup de déterminations de réactivités basées sur des réactions compétitives de substrats.

CONCLUSIONS

L'étude des produits de la décomposition thermique du percarbonate de O,O-*t*-butyle et O-isopropényle dans le cyclohexane nous a permis de préciser le mécanisme du processus d'acétylation radicalaire en chaîne du solvant: des radicaux libres Σ' , formés par transfert au solvant à partir de radicaux *t*-butoxyle, s'additionnent au percarbonate pour donner des radicaux adduits dont l'évolution conduit au produit principal, la cyclohexylacétone, et régénère des radicaux *t*-butoxyle. En étendant la réaction à d'autres cyclanes, nous avons pu préciser le schéma réactionnel et montrer que l'étape déterminante dans la phase de propagation conduisant à la cyclanylacétone est l'arrachement d'hydrogène au substrat par le radical *t*-butoxyle. Toutefois, nous n'avons pu déterminer les réactivités des différents cyclanes en effectuant l'acétylation de mélanges binaires, les proportions relatives des cyclanylacétone se trouvant liées à des transferts entre substrats et radicaux hydrocarbonés.

Sur le plan de la synthèse, la décomposition du percarbonate de O,O-*t*-butyle et O-isopropényle en solution dans le cyclane à acétyler est apparue comme une méthode générale s'appliquant même, avec des rendements convenables, dans le cas *a priori* peu favorable du norbornane.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Techniques utilisées

Les analyses en CPV ont été réalisées sur un chromatographe Intersmat ICG 12 (ionisation de flamme; gaz vecteur: N_2 (débit ~ 35 ml. min^{-1})) équipé de colonnes d'acier inox (1 = 1,50 m; θ intérieur = 2 mm) garnies de FFAP (10%), DEGS (10%) ou SE-52 (5%) sur Chromosorb W (80/100 mesh; AW; traité DMCS). Les identifications ont été réalisées par comparaison des temps de rétention avec ceux d'échantillons préparés en référence et les dosages ont été effectués suivant la méthode de l'étalon interne.

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 A à partir de solutions à 10% dans CCl_4 [déplacements chimiques δ (ppm) par rapport au TMS]. Les spectres ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 60 fonctionnant à 15.08 MHz et équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12 [déplacements chimiques (δ , ppm, par rapport au TMS) mesurés pour des solutions dans CDCl_3 et C_6D_6].

Les spectres de masse ont été obtenus sur des appareils Micromass 16 F et 70-70, en ionisation électronique (70 eV).

Etudes de décomposition

Elles ont été réalisées en introduisant 2 cm³ des solutions (rapport molaire solvant/radicaux *t*-butoxyle potentiels = 5/1) dans des ampoules de verre scellées placées pendant 2.5 h dans un bain thermostaté à 130° (pour les décompositions du peroxyde de di-*t*-butyle à 130°, la durée de réaction était de 18 h). Pour mesurer les rendements en produit isolé, des décompositions portant sur des volumes de l'ordre de 50 cm³ ont été effectuées dans un autoclave placé dans une étuve thermostaturée.

Matières premières et produits de réaction

Les cyclanes, le *t*-butanol, l'acétone, l'acétylacétone ainsi que la cyclohexylacétone sont des produits commerciaux; ils ont été purifiés par distillation. Les déhydrodimères des cyclanes ont

été obtenus en décomposant le peroxyde de di-*t*-butyle dans ces derniers.

Percarbonate de *O,O*-*t*-butyle et *O*-isopropényle 1. Préparé suivant un mode opératoire déjà décrit,⁷ par réaction du chloroformiate d'isopropényle (échantillon fourni par la Société Nationale des Poudres et Explosifs utilisé sans purification) avec une solution dans le pentane de pyridine et d'hydroperoxyde de *t*-butyle. Il présentait les caractéristiques suivantes en RMN¹H: 1.28, s, 9H [-C(CH₃)₃]; 1.93, s, 3H (H₃C-C-); 4.5 à 4.8, m, 2H (H₂C=C-).

Cyclopentylacétone Σ_{54} : Eb₂₂ = 84–85°; n_D²⁰ = 1,4411 (Lit¹¹ Eb₂₀ = 80°). RMN¹H: 1.4–1.8, m, 9H (H du cycle); 1.93, s, 3H (CH₃-C[O]-); 2.2–2.4, m, 2H (-CH₂-C[O]-). RMN¹³C (CDCl₃): 25.1 (C₃, C₄); 30.1 (CH₃-); 32.7 (C₂, C₅); 35.7 (C₁); 50.2 (-CH₂-C[O]-); 208.9 (-C[O]-).

Cyclohexylacétone Σ_{64} : Eb₂₀ = 88–89°; n_D²⁰ = 1,4274 (Lit¹² Eb_{0,1} = 30°). RMN¹H: 0.9–2.0, m, 11H (H du cycle); 1.95, s, 3H (H₃C-C[O]-); 2.1–2.4, m, 2H (-CH₂-C[O]-). RMN¹³C (CDCl₃): 26.3 (C₃, C₅); 26.4 (C₄); 30.3 (CH₃-); 33.3 (C₂, C₆); 34.0 (C₁); 51.4 (-CH₂-C[O]-); 208.3 (-C[O]-).

Cycloheptylacétone Σ_{74} : Eb₂₃ = 100–101°; n_D²⁰ = 1,4691 (Lit¹³ Eb_{0,5} = 54–55°; n_D²⁵ = 1,4629). RMN¹H: 1.4–1.7, m, 13H (H du cycle); 1.99, s, 3H (H₃C-C[O]-); 2.2–2.4, m, 2H (-CH₂-C[O]-). RMN¹³C (CDCl₃): 26.4 (C₃, C₆); 28.4 (C₄, C₅); 30.3 (CH₃-), 34.8 (C₂, C₇); 35.5 (C₁); 52.2 (-CH₂-C[O]-); 208.7 (-C[O]-).

Cyclooctylacétone Σ_{84} : Eb_{0,6} = 73–74°; n_D²⁰ = 1,4682 (Lit¹⁴ Eb₁₅ = 124–125°; n_D²⁵ = 1,4663). RMN¹H: 1.4–1.8, m, 15H (H du cycle); 1.96, s, 3H (H₃C-C[O]-); 2.1–2.4, m, 2H (-CH₂-C[O]-). RMN¹³C (C₆D₆): 25.7 (C₃, C₇); 26.6 (C₅); 27.4 (C₄, C₆); 29.9 (CH₃-); 32.7 (C₂, C₈); 33.4 (C₁-); 52.0 (-CH₂-C[O]-); 206.2 (-C[O]-).

exo-norbornanyl-2 acetone NB4: Eb₁₈ = 99–100°; n_D²⁰ = 1,4637 (Lit¹⁵; Eb₁₂ = 90–93°). RMN¹H (Lit^{16,17}): 0.9–1.9, m, 9H (H des cycles); 2.04, s, 3H (H₃C-C[O]-); 2.15–2.45, m, 2H (-CH₂-C[O]-). RMN¹³C (CDCl₃): 28.7 (C₆); 30.0 (C₅, CH₃-); 35.4 (C₇: pont CH₂); 36.8 (C₂); 37.6 (C₄); 38.2 (C₃); 41.3 (C₁); 51.1 (-CH₂-C[O]); 208.4 (-C[O]-). Principaux pics du spectre de masse: M⁺(152): 6%; (M-57)⁺: 34%; (M-58)⁺: 34%; (67)⁺: 45%; (66)⁺: 55%; (CH₃-C[O])⁺: pic de base (100%).

Remerciements—A travers Messieurs S. Lecolier et J. P. Senet (Centre de Recherches du Bouchet), les auteurs tiennent à remercier la Société Nationale des Poudres et Explosifs qui a permis cette recherche en fournissant toutes les quantités souhaitées de chloroformiate d'isopropényle.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹B. Maillard, M. J. Bourgeois, M. Campagnole, C. Filiatre et J. J. Villenave, *Thermal Analysis*, ICTA '80 (Edité par W. Hemminger), Vol. 2, p. 501. Birkhäuser Verlag, Basel Switzerland (1980).
- ²E. E. J. Duynstee, M. I. Esser et R. Schellekens, *Europ. Polym. J.* **16**, 1127 (1980).
- ³F. Strain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, A. J. De Witt, H. C. Stevens et H. Langston, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1254 (1950).
- ⁴Echantillon fourni par la Société Nationale des Poudres et Explosifs, France.
- ⁵R. Lalande, M. Cazaux et B. De Jéso, *C.R. Acad. Sci.* **289C**, 445 (1979).
- ⁶R. Jaouhari, C. Filiatre et J.-J. Villenave, *Thermochim. Acta* sous presse.
- ⁷C. L. Osborne, J. V. Van Auken et D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5806 (1968).
- ⁸W. Reusch, *J. Org. Chem.* **27**, 1882 (1962); L. A. Kheifitz, G. S. Iluna et G. I. Moldovanskaia, *Zh. Org. Khim.* **5**, 1636 (1969).
- ⁹W. V. Sherman et G. H. Williams, *J. Chem. Soc.* 1442 (1963).
- ¹⁰P. Wagner et C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5179 (1965).
- ¹¹M. Mousseron, R. Jacquier et H. Christol, *Bull. Soc. chim. France* 346 (1957).
- ¹²L. S. Hegedus et R. K. Stiverson, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3250 (1974).
- ¹³K. Weiss et M. Lalande, *Ibid.* **82**, 3117 (1960).
- ¹⁴W. C. Mc. Carthy et R. J. Khal, *J. Org. Chem.* **21**, 485 (1960).
- ¹⁵T. Okamoto et T. Inoi, Brevet Japonais, 7023541 du 7 août 1970.
- ¹⁶R. G. Foster et McIvor, *Chem. Comm.* 280 (1967).
- ¹⁷E. Pretsch, H. Inamer, C. Pascual, K. Schaffner et W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **50**, 105 (1967).