

DEPLACEMENTS HOMOLYTIQUES INTRAMOLECULAIRES—I

ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU PERPENTENE-4 OATE DE t-BUTYLE DANS LES CYCLANES. SYNTHÈSE DE CYCLOALKYL-5 PENTANOLIDES-4

B. MAILLARD,* A. KHARRAT et C. GARDRAT†

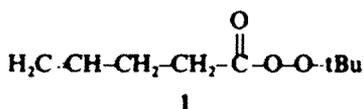
Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération—33405
Talence-Cedex, France

(Received in France 5 April 1983)

Résumé: La thermolyse du perpentène-4 oate de t-butyle, 1, dans le cyclohexane conduit à de nombreux produits; le composé majoritaire est le cyclohexyl-5 pentanolide-4 obtenu avec un rendement de 35%. Des hypothèses sont avancées pour expliquer leur formation. Deux possibilités sont à retenir pour l'obtention de la lactone: le mécanisme peut être concerté ou en deux étapes (addition du radical cyclohexyle sur la double liaison du perester et passage par un radical discret suivie de la cyclisation par déplacement d'un radical t-butoxyle). La thermolyse de 1 présente un intérêt synthétique: plusieurs cycloalkyl-5 pentanolides-4 originaux ont pu être préparés par cette méthode.

Abstract—The thermolysis of t-butyl-4-peroxyperenoate 1, in cyclohexane led to several compounds; the main product was 5-cyclohexyl-4-pentanolide (yield 35%). Hypotheses are proposed to explain their formation. The lactone could be obtained by two different mechanisms: a concerted one and a two-step one (cyclohexyl radical addition to the double bond of the perester leading to a discrete radical followed by an intramolecular displacement of a t-butoxyl radical). The thermolysis of 1 has synthetic interest: several original 5-cycloalkyl-4-pentanolides have been obtained by this way.

L'étude de la stabilité de peresters par analyse microcalorimétrique différentielle (AMD) a été abordée récemment dans notre laboratoire.¹ Dans le cadre de ces travaux, nous avons décidé de chercher quelle pouvait être l'influence d'une double liaison sur la thermolyse de peresters éthyléniques linéaires (PEL). En effet, Martin et Koenig² ont observé que la présence d'une telle insaturation en δ du groupe carbonyle d'un perbenzoate de t-butyle exalte la vitesse d'homolyse de la liaison O—O. Nous avons choisi comme premier modèle de PEL le perpentène-4 oate de t-butyle, 1, parce que la double liaison et le groupe perester ont les mêmes positions relatives que dans le perbenzoate de t-butyle γ -éthylénique précédent.²



Par ailleurs, lors de l'étude du percarbonate d'isopropényle³ un type particulier de décomposition

induite du perester résultant d'une réaction d'addition d'un radical issu du solvant suivie d'une réaction d'élimination a été mis en évidence.

Une question se posait quant à la décomposition d'un PEL: allait-il se comporter comme le perbenzoate insaturé² ou comme le percarbonate d'isopropényle?³

Nous avons pensé que, préalablement à l'étude par AMD, il était nécessaire d'examiner la décomposition de 1 dans divers cyclanes.

Décomposition du perpentène-4 oate de tertiobutyle dans le cyclohexane

Le chauffage d'une solution de 1 dans le cyclohexane (rapport molaire 1/20) conduit à de nombreux produits qu'il est possible de classer en deux catégories:

— Produits formés uniquement à partir du solvant ou du perester (tertiobutanol, acétone, pentanolide-4, butène-1, bicyclohexyle, gaz carbonique).

Produits mixtes comportant des motifs issus à la fois du perester et du solvant (n-butylcyclohexane, 2, cyclohexyl-5 pentanolide-4, 3).

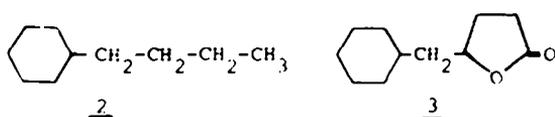
Dans le Tableau 1, on donne la répartition des différents produits réactionnels.†

Nous allons examiner successivement quelle peut être leur origine.

Formation des composés issus du solvant ou du perester. Le tertiobutanol et l'acétone sont les produits classiques d'évolution des radicaux tertiobutoxyle (Fig. 1).

†Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux.

‡Nous n'avons pas effectué le dosage des gaz réactionnels pour deux raisons essentielles: dispositif expérimental ne permettant pas d'être certains de récupérer l'intégralité des produits gazeux; partage probable des produits légers entre les phases liquide et gazeuse.



Le butène-1 et le gaz carbonique sont les seuls produits gazeux identifiés dans les produits légers de la réaction. Leur origine semble être commune. En effet, les radicaux pentène-4 oxyloyle formés par homolyse de la liaison O-O du perester subissent facilement une réaction de décarboxylation pour conduire à du gaz carbonique et à des radicaux butène-3 yle-1; l'arrachement d'hydrogène au solvant par ces derniers donne le butène-1. L'acide pentène-4 oïque qui résulterait de l'arrachement d'hydrogène au cyclohexane par les radicaux pentène-4 oxyloyle a été vainement recherché.

Le pentanolide-4 ne paraît pas pouvoir être formé directement lors de la thermolyse du perester; le passage par un intermédiaire ponté du type de celui qui a été décrit par Martin et Koenig⁷ ne semble pas acceptable compte tenu de la présence du butène-1. En effet, il faudrait admettre qu'il existe deux processus différents de rupture de la liaison O-O. Par contre, le pentanolide-4 pourrait être obtenu par cyclisation des radicaux pentène-4 oxyloyle (Fig. 1). Toutefois si cette réaction se produit, elle doit être excessivement rapide, Kaptein⁴ ayant estimé que la constante de vitesse de la réaction de décarboxylation des radicaux RCO₂ à 100°C est supérieure à 10¹⁰ s⁻¹. De plus, comme l'a mentionné Surzur dans une mise au point récente⁸ le seul cas non ambigu de cyclisation d'un radical acyloyle sur une double liaison a été rapporté par Sustmann et Lübke⁶ dans le cas d'un système contraint.

Le bicyclohexyle est obtenu par couplage des radicaux cyclohexyle.

Formation des produits mixtes. n-Butylcyclohexane, 2: la mise en évidence de butène-1 dans les produits de thermolyse de 1 nous amène à avancer un premier mécanisme de formation de 2 par addition radicalaire du cyclohexane au butène-1. L'existence de cette réaction a été confirmée par la préparation de 2 par décomposition du peroxyde de di-t-butyle dans une solution cyclohexanique de butène-1.

Toutefois, un autre mode de formation de 2 pourrait être également envisagé: addition du radical cyclohexyle à la double liaison du perester suivie de la décomposition de ce dernier (Fig. 2).

Le passage par le cyclohexyl-5 pentanoate de t-butyle étant une étape clé de ce mécanisme, nous avons étudié la décomposition de ce dernier dans le cyclohexane dans les conditions de la réaction (120°, 4h). Le n-butyl-cyclohexane est obtenu avec un rendement de 70%; l'acide cyclohexane-pentanoïque n'a pu être identifié dans les produits de la réaction.

Actuellement, il est donc très difficile de choisir entre les deux mécanismes proposés.

Cyclohexyl-5 pentanolide-4, 3: la présence de pentanolide-4 et de bicyclohexyle semble être une preuve de la formation de radicaux cyclohexyle et oxo-3 oxa-2 cyclopentylcarbinyloxy; 3 pourrait être obtenu par couplage de ces radicaux. Des variations importantes de concentration de 1 n'affectent pas considérablement la quantité de 3 formée (Tableau 2); en conséquence, il semble que l'on puisse pratiquement exclure l'intervention d'un tel mécanisme pour rendre compte de la formation de la majeure partie de 3.

En comparant avec les résultats enregistrés lors de l'étude de la décomposition du percarbonate

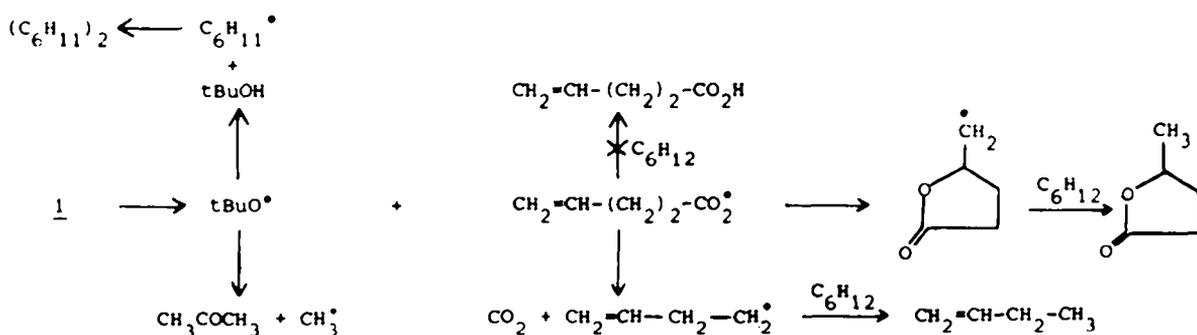


Fig. 1.

Tableau 1. Quantité de produits formés en mole par mole de perester 1. Conditions: Rapport 1/C₆H₁₂ = 1/50; température: 120°; durée: 4 heures

CH ₃ COCH ₃	tBuOH				
traces	~1	0.05	~0.01	0.05	0.35

Remarque: Une masse de résidus équivalent à celle de la lactone 3 a été obtenue.

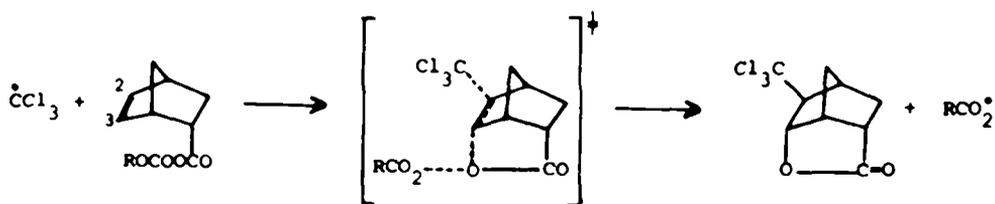


Fig. 3.

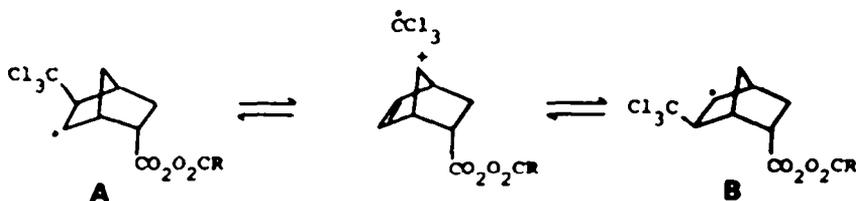


Fig. 4.

homolytique intramoléculaire sont encore loin d'être totalement élucidés. C'est ainsi que Tidwell dans une mise au point récente⁹ a mis en exergue un problème dans le cas des dérivés des acides carboxyliques: est-ce que la réaction de substitution homolytique intramoléculaire s'effectue par un déplacement direct similaire à celui qui est décrit dans le cas des peroxydes de diacyle¹⁰ ou bien par un mécanisme en deux étapes (addition sur le carbonyle puis élimination d'un radical) semblable à celui qui est avancé par Nikishin¹¹ (Fig. 5)?

Plus récemment, Tidwell *et al.*¹² ont étudié la

décomposition dans le cumène de deux peresters δ -esters (Fig. 6). L'obtention de quantités faibles mais "voisines" de la même γ -lactone à partir de ces deux composés a amené les auteurs à conclure que, comme la nature du radical partant n'influencait pas le cours de la réaction, celle-ci ne pouvait pas s'effectuer "essentiellement" par une attaque concertée sur l'oxygène de l'ester mais par une addition irréversible sur l'oxygène du carbonyle de l'ester suivie de l'élimination d'un radical méthyle ou benzyle.

Nous avons réalisé l'addition radicalaire du cyclohexane au pentène-4 oate de méthyle amorcée par

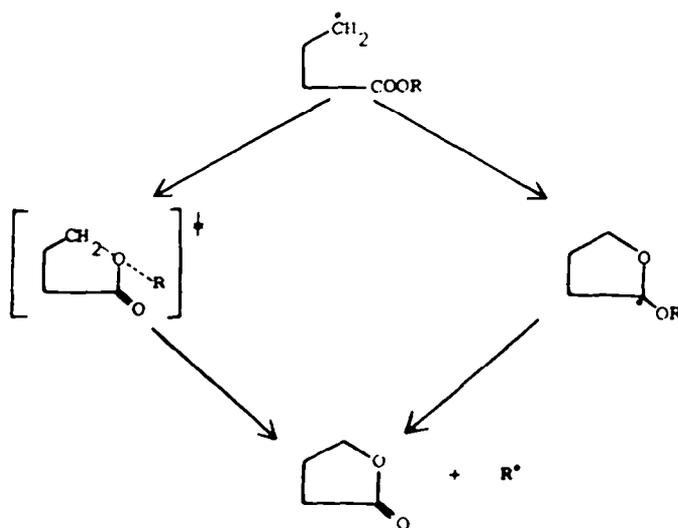


Fig. 5.

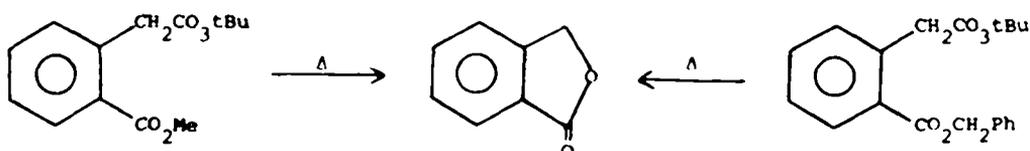


Fig. 6.

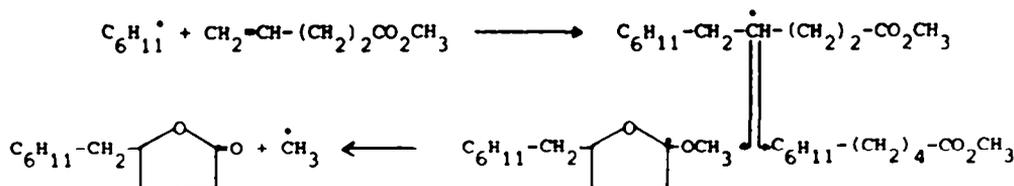
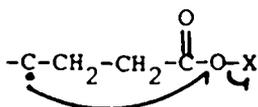


Fig. 7.

le peroxyde de di-*t*-butyle à 120° afin de voir si la lactone 3 se formait par la réaction décrite Fig. 7. En fait, seul le cyclohexyl-5 pentanoate de méthyle est mis en évidence (Rdt 32%). Nous voyons que le groupe X dans les composés $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{X}$ (X=OtBu, Me) influe fortement sur la nature du produit d'addition. Si on fait l'hypothèse d'une réaction d'addition-élimination en deux étapes pour le perester (c'est-à-dire faisant appel à l'entité radicalaire discrète $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{tBu}$), cette observation nous amène à conclure que la réaction se fait par attaque directe de la liaison O-O par le radical et non par une addition au carbonyle. Si l'on considère le caractère nucléophile du radical alkyle,¹³ il n'est pas surprenant que la réaction se fasse par attaque de la liaison O-O plutôt que par addition sur l'oxygène du carbonyle puisque ce dernier devrait posséder une charge partielle négative. Ce fait se trouve conforté par les résultats enregistrés lors de la cyclisation de radicaux alkyle primaires sur un carbonyle d'aldéhyde,¹⁴ le produit obtenu étant un alcool et non un éther. La grande réactivité des radicaux alkyle vis-à-vis des liaisons O-O a d'ailleurs été observée par Lefort *et al.*¹⁵ qui ont isolé des alcools lors de la thermolyse de peracides.

Remarque: Comme l'un des rapporteurs le souligne c'est peut-être moins la nature du groupe partant X (tBuO• ou $\dot{\text{C}}\text{H}_3$) qui est à considérer que la nature de la liaison O-C ou O-O dans l'hypothèse de la substitution homolytique intramoléculaire:



Décomposition du perpentène-4 oate de t-butyle dans divers cyclanes: préparation de cycloalkyl-5 pentanolides-4

La remarque essentielle à effectuer sur l'étude précédente nous paraît être la facilité d'obtention du cyclohexyl-5 pentanolide-4, produit inconnu jusqu'à présent. En général, les méthodes de préparation des γ -lactones font appel à plusieurs étapes successives.¹⁶ Les γ -butyrolactones substituées présentent un intérêt dans le domaine de la parfumerie¹⁷ et comme intermédiaires de synthèse.¹⁸ Cet intérêt joint à la simplicité de la mise en oeuvre de la réaction nous a incités à étudier la thermolyse du perpentène-4 oate de *t*-butyle dans divers solvants. Dans un premier temps, nous avons effectué la décomposition de 1 dans des cyclanes en vue de préparer des cycloalkyl-5 pentanolides-4; à notre connaissance, aucun de ces dérivés n'a encore été décrit à ce jour.

Les conditions expérimentales choisies sont celles qui donnent le meilleur rendement en lactone dans le cas du cyclohexane, à savoir rapport molaire perester/cyclane = 1/50, chauffage à 120° pendant 4 h. Dans chaque cas, une lactone a été isolée. Les rendements varient peu lorsqu'on passe du cyclopentane au cycloheptane (respectivement 30% et 25%). Cela avait déjà été observé dans le cas de la thermolyse du percarbonate d'isopropényle dans les cyclanes.³ Par contre, il faut noter une grande différence dans les rendements de fonctionnalisation (~30% dans notre cas, ~55% dans celui de l'acétylation).³ Il est très difficile de déterminer exactement l'origine de cette variation car nous ignorons si, dans chacun des cas, le processus d'addition-élimination est concerté ou en deux étapes. Néanmoins, la réaction s'effectue toujours par l'interaction d'un radical et d'une double liaison. Il est possible d'envisager l'influence d'un effet polaire: le radical cycloalkyle nucléophile doit attaquer plus facilement le carbone terminal de la double liaison du percarbonate d'isopropényle que celui du perpentène-4 oate de *t*-butyle.

Avec le norbornane, dérivé bicyclique, il était intéressant de savoir si on aurait un ou plusieurs sites d'attaque. En fait, nous n'avons isolé qu'une seule lactone, l'(exo norbornanyl-2)-5 pentanolide-4 avec un rendement de 20%. La détermination de la structure a été effectuée grâce à la spectroscopie RMN du proton et du ¹³C.

CONCLUSION

En conclusion de cette étude sur la thermolyse du perpentène-4 oate de *t*-butyle dans le cyclohexane nous retiendrons l'absence de décomposition assistée de la liaison O-O par la double liaison située en δ contrairement à ce qui a été observé pour le perbenzoate de *t*-butyle γ -éthylénique; nous observons une décomposition induite relativement importante qui conduit à la formation du cyclohexyl-5 pentanolide-4. Elle résulte formellement de la fixation d'un radical cyclohexyle sur la double liaison suivie d'un déplacement intramoléculaire d'un radical *t*-butoxyle. La thermolyse du perpentène-4 oate de *t*-butyle dans d'autres cyclanes a montré la généralité de cette réaction qui permet d'accéder à des cycloalkyl-5 pentanolides-4 avec des rendements de l'ordre de 30%.

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques utilisées

Le point de fusion a été mesuré sur un appareil Mettler FP 61.

L'analyse des produits liquides par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été effectuée sur un appareil Inter-smat IGC 112 F [ionisation de flamme; gaz vecteur: Azote (débit ~ 30 ml/mn)] équipé de colonnes en acier inox (longueur: 2 m; diamètre intérieur: 2 mm). Deux phases ont été principalement utilisées: OV-275 (10%) sur Chromosorb WHP (80-100 mesh) et FFAP (10%) sur Chromosorb WAW (80-100 mesh). Les identifications ont été réalisées par comparaison des temps de rétention avec ceux d'échantillons préparés en référence ou par couplage avec un spectromètre de masse. Les dosages ont été effectués par la méthode de l'étalon interne.

Les produits gazeux de la réaction avec le cyclohexane ont été récupérés sur une cuve à eau et analysés par CPG à l'aide d'un appareil Varian 920 [catharomètre; gaz vecteur: hélium (débit ~ 12 ml/mn)] équipé d'une colonne en acier inox (longueur: 9 m; diamètre intérieur: 2 mm), la phase étant DC-200 (28%) sur Chromosorb PAW (60-80 mesh). Un mélange gazeux a servi de référence. Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'une seringue à gaz.

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R 12 B opérant à 60 MHz à partir de solutions à 10% dans le tétrachlorure de carbone (déplacements chimiques en δ ppm par rapport au TMS). Les spectres RMN du ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 60 fonctionnant à 15.08 MHz équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12 (déplacements chimiques en δ ppm par rapport au TMS) à partir de solutions dans le chloroforme deutéré.

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur un appareil Perkin-Elmer 157.

Les spectres de masse ont été obtenus, en général, par couplage MS-CPG, sur des appareils Micromass 16 F et 70-70 sous impact électronique (70 eV). Nous n'indiquons que les pics dont l'abondance relative dépasse 10%.

Etude des décompositions

Les études analytiques ont été réalisées en introduisant 2 cm³ de solution dans des ampoules en verre scellées placées pendant le temps adéquat dans un bain thermostaté à la température choisie (110, 120 ou 130°).

Les études préparatives ont été effectuées sur des volumes de l'ordre de 200 cm³ dans un autoclave de 250 cm³ placé dans une étuve thermostatée préalablement portée à la température souhaitée. Après élimination du solvant en excès, le produit recherché est distillé sous pression réduite puis purifié par chromatographie liquide-solide sur une colonne de gel de silice (Kieselgel 60, 35-70 mesh).

Matières premières et produits de réaction

Les cyclanes, le *t*-butanol, le *n*-butylcyclohexane, l'acétone, le pentanolide-4, le butène-1 sont des produits commerciaux; le bicyclohexyle a été obtenu par décomposition du peroxyde de di-*t*-butyle dans le cyclohexane.

L'acide pentène-4 oïque a été préparé à partir d'allylmalonate de diéthyle provenant de l'alkylation du malonate de diéthyle par le bromure d'allyle selon la technique habituelle. $E_{b22} = 93-96^\circ$; $n_D^{20} = 1.4326$ (lit¹⁹); $E_{b16} = 90^\circ$; $n_D^{20} = 1.4283$.

Le penténoate de méthyle a été obtenu par l'action du méthanol sur le chlorure d'acide correspondant. $E_{b22} = 42^\circ$; $n_D^{20} = 1.4158$ (lit²⁰); $E_b = 125.5^\circ$; $n_D^{20} = 1.4148$.

Le penténoate de méthyle a été synthétisé par réaction du chlorure de pentène-4 oyle (obtenu par réaction du chlorure de thionyle sur l'acide) sur une solution pentanique d'hydroperoxyde de *t*-butyle et de pyridine selon la méthode classique.²¹ Il a été purifié par passage sur gel de

silice. Le pourcentage en perester a été déterminé selon la méthode décrite dans.²² Nous avons en général obtenu un taux en perester compris entre 90 et 95%. $n_D^{20} = 1.4319$. RMN ^1H : 1.3, s, 9H(CH₃); 2.2-2.6, m, 4H(CH₂-CH₂); 4.9-6.2, m, 3H(CH₂-CH).

L'acide cyclohexyl-5 pentanoïque a été préparé par addition radicalaire du cyclohexane (2 moles) à l'acide penténoïque (0.1 mole) en présence de peroxyde de di-*t*-butyle (0.02 mole) à 140° pendant 10 heures. Rdt = 14% (par rapport à l'acide éthylénique mis en jeu). $E_{b35} = 130-132^\circ$; $n_D^{20} = 1.4679$ (Lit²³); $E_{b1} = 129-132^\circ$; $n_D^{20} = 1.4754$.

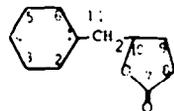
Le cyclohexyl-5 valérate de méthyle a été synthétisé par action du N,N'-carbonyldiimidazole sur l'acide correspondant suivie d'une addition de méthanol. $E_{b22} = 132^\circ$; $n_D^{20} = 1.4596$ (Lit²⁴); $E_{b1} = 103-104^\circ$; $n_D^{19} = 1.4510$.

Le cyclohexyl-5 perpentanoate de *t*-butyle a été préparé par action du N,N'-carbonyldiimidazole sur l'acide correspondant suivie d'une addition d'hydroperoxyde de *t*-butyle. Il a été purifié par passage sur gel de silice. Taux de perester: 98%. RMN ^1H : 1.3, s, 9H(*t*Bu); 0.5-2.4, m, 19 H.

Cyclopentyl-5 pentanolide-4

$E_{b35} = 108^\circ$; $n_D^{20} = 1.4746$. RMN ^1H : 0.9-2.6, m, 15H; 4.5, q, 1H (H-C-O). $\nu_{\text{C-O}}$ = 1760 cm⁻¹; $\nu_{\text{C-O-C}}$ = 1170 cm⁻¹. Principaux pics du spectre de masse m/z (abondance): 85 (100); 68 (15); 67 (14); 55 (14); 101 (10).

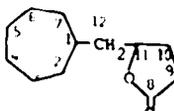
Cyclohexyl-5 pentanolide-4†



$E_{b35} = 116-118^\circ$; $F = 35^\circ$. $\nu_{\text{C-O}}$ = 1760 cm⁻¹; $\nu_{\text{C-O-C}}$ = 1170 cm⁻¹. RMN ^1H : 0.9-2.7, m, 17H; 4.5, q, 1H (H-C-O). RMN ^{13}C : 26.2 (C₂, C₃); 26.5 (C₄); 28.7 (C₆, C₆); 32.9 et 33.8 (C₂, C₄); 34.5 (C₁); 43.5 (C₁₁); 78.9 (C₁₀); 177.1 (C₇). Principaux pics du spectre de masse m/z (abondance): 85(100); 82(35); 67(25); 55(25); 101(19); 81(16); 127(11); 96(11).

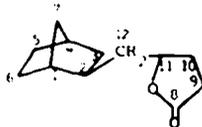
Dans l'étude approfondie que nous avons effectuée, nous avons vérifié que le cyclohexyl-5 pentanolide-4, 3, était stable dans les conditions expérimentales choisies, tant vis-à-vis de la température que d'une éventuelle attaque radicalaire.

Cycloheptyl-5 pentanolide-4



$E_{b35} = 122-125^\circ$; $n_D^{20} = 1.4676$. $\nu_{\text{C-O}}$ = 1760 cm⁻¹; $\nu_{\text{C-O-C}}$ = 1170 cm⁻¹. RMN ^1H : 0.9-2.7, m, 19H; 4.6, q, 1H (H-C-O). RMN ^{13}C : 26.3 (C₂, C₃); 28.5 (C₁₀); 28.7 (C₆); 28.8 (C₆, C₃); 34.1 et 35.1 (C₂, C₇); 36.0 (C₂); 44.1 (C₁₁); 79.4 (C₁₁); 177.2 (C₇). Principaux pics du spectre de masse m/z (abondance): 85(100); 96(51); 55(49); 81(35); 67(30); 95(24); 68(17); 54(17); 69(12); 82(11).

(Exo-norbornanyl-2)-5 pentanolide-4



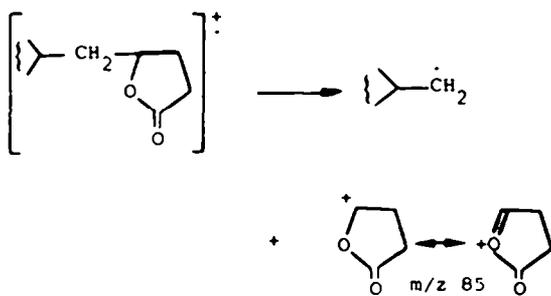
$E_{b1} = 140^\circ$; $n_D^{20} = 1.4809$. $\nu_{\text{C-O}}$ = 1760 cm⁻¹; $\nu_{\text{C-O-C}}$ = 1170 cm⁻¹. RMN ^1H : 0.8-2.6, m, 17H; 4.4, q, 1H (H-C-O). RMN ^{13}C : 28.4 (C₂); 28.8 (C₆, C₁₀); 29.9 (C₃); 35.3 (C₇); 36.6 (C₂); 38.0, 38.6 (C₄); 38.3 (C₃); 40.9, 41.4 (C₁); 42.7 (C₁₂); 79.7, 80.0 (C₁₁); 177.2 (C₅). Principaux pics du spectre de masse m/z (abondance): 85(100); 67(33); 80(27); 95(27); 66(24); 94(22); 127(21); 93(17); 134(16); 79(16); 81(15); 55(11); 57(11); 121(11). Foster et McIver²⁵ ont montré qu'en RMN du proton on observe, dans le domaine 0.6-1.2 ppm, un multiplet dû au proton porté par le carbone 3 dans les

† Nous avons adopté cette numérotation particulière des atomes de carbone des γ -lactones en raison de l'utilisation ultérieure de leurs déplacements chimiques pour la détermination des structures des produits obtenus lors de la thermolyse de 1 dans les éthers cycliques.

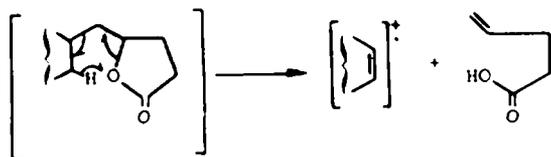
isomères substitués en endo sur le carbone 2. Dans le cas des isomères exo correspondants, aucun signal n'est obtenu dans cette région. Grutzner *et al.*²⁶ ont analysé les déplacements chimiques en RMN du ¹³C des carbones des endo et exo méthylornbornanes. Ils ne diffèrent que par les carbones C₄ (28.7 ppm pour l'isomère exo et 22.1 pour l'endo) et C₇ (34.7 ppm pour l'exo et 38.6 pour l'endo). L'absence de massif en RMN protonique dans le domaine 0.6–1.2 ppm ainsi que les valeurs des déplacements chimiques des carbones C₄ et C₇ (respectivement 28.4 et 35.3) sont très nettement en faveur d'une position exo du substituant dans notre dérivé.

Remarque sur les spectres de masse: L'étude des lactones portant un substituant alkyle n'a fait l'objet que de peu de travaux en spectrométrie de masse.^{27,28} C'est pourquoi nous présenterons succinctement les principales remarques générales que nous avons faites sur les spectres des cycloalkyl-5-pentanolides-4.

Le pic moléculaire a une faible intensité (< 5%). Dans tous les cas, le pic de base est situé à *m/z* 85: il correspond à la perte du groupe cycloalkylméthyle.



Dans chaque cas, nous avons observé la présence d'ions abondants (15 à 50%) dont les rapports *m/z* sont ceux du cyclène correspondant au cyclane utilisé. Nous pensons qu'une telle fragmentation peut être expliquée par le processus suivant:



Remerciements—Les auteurs remercient M. Petraud pour l'aide qu'il a apportée dans l'analyse des spectres de RMN du ¹³C. Ils remercient également M. Daniel Lefort, Directeur de Recherche au CNRS, pour les suggestions proposées lors de la rédaction de ce mémoire et M. le Prof. Lalande pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

¹M. J. Bourgeois, M. Campagnole, C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Bull. Soc. Chim. France II* 111 (1982). M.

- J. Bourgeois, M. Campagnole, C. Filliatre, B. Maillard, C. Manigand et J. J. Villenave, *Tetrahedron* **38**, 3569 (1982).
- ²J. C. Martin et T. W. Koenig, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1771 (1964).
- ³R. Jaouhari, C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Tetrahedron* **38**, 3137 (1982).
- ⁴R. Kaptein, *Advances in Free Radical Chemistry* (Edité par G. H. Williams), Vol. 5, p. 346. Elek Science, London (1975).
- ⁵J. M. Surzur, *Reactive Intermediates* (Edité par R. A. Abramovitch), Vol. 2, p. 164. Plenum Press, New York (1982).
- ⁶R. Sustmann et F. Lübke, *Chem. Ber.* **109**, 444 (1976).
- ⁷H. Hart et F. J. Chloupek, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1155 (1963).
- ⁸D. C. Blomstrom, K. Herbig et H. E. Simmons, *J. Org. Chem.* **30**, 959 (1965).
- ⁹T. T. Tidwell, *Organic Free Radicals*, American Chemical Symposium Series (Edité par W. A. Pryor), Vol. 69, p. 101 et références citées. American Chemical Society (1978).
- ¹⁰R. C. Lamb, L. P. Spadafino, R. G. Webb, E. B. Smith, W. E. McNew et J. G. Pacifici, *J. Org. Chem.* **31**, 147 (1966).
- ¹¹G. I. Nikishin, E. K. Starostin et B. A. Golovin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 825 (1973).
- ¹²C. M. Rynard, C. Thankachan et T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1196 (1979).
- ¹³F. Minisci et A. Citterio, *Advances in Free Radical Chemistry* (Edité par G. H. Williams), Vol. 6, p. 65. Heyden, London (1980).
- ¹⁴F. Flies, R. Lalande et B. Maillard, *Tetrahedron Letters* 439 (1976).
- ¹⁵J. Fossey et D. Lefort, *Tetrahedron* **36**, 1023 (1980).
- ¹⁶Pour deux revues récentes sur la préparation des γ -lactones voir: J. F. Wolf et M. A. Ogliaruso, *The Chemistry of Acid Derivatives* (Edité par S. Patai), Supp. B, Pt 2, Chap. 19. Wiley, Chichester (1979). R. Ikan et V. Weinstein, *Organic Prep. Proc. Int.* **13**, 59 (1981).
- ¹⁷G. Ohloff, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **35**, 431 (1978).
- ¹⁸C. Rai et S. Dev, *J. Indian Chem. Soc.* **34**, 178 (1957). R. M. Scarborough Jr. et B. A. Smith III, *Tetrahedron Letters* 4361 (1977). D. Liotta et H. Santiesteban, *Ibid.* 4369 (1977). P. A. Grieco, T. Oguri, S. Gilman et G. T. De Titta, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1616 (1978).
- ¹⁹R. P. Linstead et H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.* 583 (1933).
- ²⁰D. E. McGreer et N. W. K. Chiu, *Can. J. Chem.* **46**, 2217 (1968).
- ²¹L. A. Singer, *Organic Peroxides* (Edité par D. Swern), Vol. 1, p. 265. Wiley Interscience, New York (1970).
- ²²L. S. Silbert et D. Swern, *Anal. Chem.* **30**, 385 (1958).
- ²³C. M. Hill, M. E. Hill, H. I. Schofield et L. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 166 (1952).
- ²⁴G. P. Kugatova-Shemyakina, V. M. Andreev et L. Sh. Anarkulova, *Zh. Org. Khim.* **3**, 1213 (1967).
- ²⁵R. G. Foster et M. C. McIver, *Chem. Commun.* 280 (1967).
- ²⁶J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith et J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7107 (1970).
- ²⁷E. Honkanen, T. Moisio et P. Karvonen, *Acta Chem. Scand.* **19**, 370 (1965); *Ibid.* **25**, 531 (1969).
- ²⁸W. H. McFadden, E. A. Day et M. J. Diamond, *Anal. Chem.* **37**, 89 (1965).