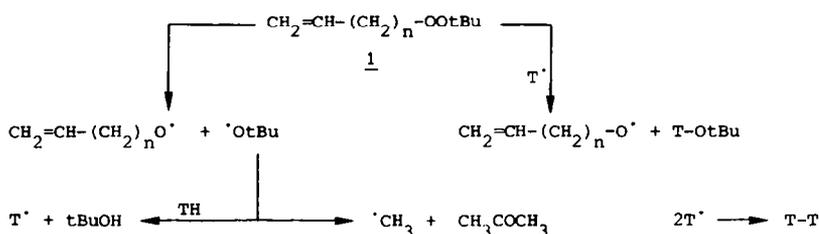


DISCUSSION

Le schéma suivant rappelle brièvement les modes de formation des produits communs à toutes les décompositions :



Les hétérocycles 2 proviennent de la combinaison d'une addition à la double liaison et d'un déplacement homolytique intramoléculaire. Le mécanisme de cette réaction sera explicité dans la deuxième partie du mémoire.

Les hétérocycles 2 sont obtenus en quantités très variables selon la longueur de la chaîne séparant les deux fonctions réactives. En effet, pour $n=5$, l'oxépane attendu, 2e, n'a pu être mis en évidence ; pour $n=2$ et 4 , l'oxétane 2b et le tétrahydropyranne 2d se forment, mais avec de faibles rendements (15 à 20 %) ; pour $n=3$, le (tétrahydrofuryl-2 méthyl)-2 tétrahydrofuranne, 2c, est produit en quantité importante (50 %) et pour $n=1$, l'époxyde correspondant est isolé avec un rendement élevé (80 %).

Les alcools insaturés 3 sont obtenus par arrachement d'un atome d'hydrogène du THF par les radicaux alcényloxy formés dans les décompositions spontanées et induites des peroxydes 1.

Les acétals 4 pourraient avoir deux origines :

- une transacétalisation du t-butoxy-2 tétrahydrofuranne par les alcools insaturés 3
- une décomposition induite des peroxydes 1 par un radical tétrahydrofuryle-2, du même type que celle proposée dans la figure 1 pour expliquer la formation du t-butoxy-2 tétrahydrofuranne.

La première hypothèse doit être écartée puisque le chauffage, pendant 10 h à 140°C, d'une solution tétrahydrofurannique de 3c et de t-butoxy-2 tétrahydrofuranne ne conduit pas à 4c.

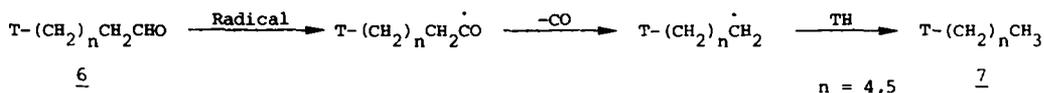
Parmi les acétals insaturés 4, seul 4c est observé en quantité appréciable. Il ne nous a pas été possible d'expliquer cette anomalie. Il paraît difficile d'admettre que 1c subirait une décomposition induite plus importante que les autres peroxydes. On pourrait alors imaginer que les acétals 4 ne sont que des composés intermédiaires, susceptibles de conduire aux composés 8 par addition radicalaire du THF ; mais on n'expliquerait pas alors pourquoi 4c subirait moins facilement que ses homologues une telle addition.

Pour les alcools 5, plusieurs origines sont également possibles. Dans un mémoire précédent ⁽²⁾, nous avons postulé que l'alcool 5a peut provenir de l'addition radicalaire du THF

- à l'alcool allylique 3a,
- au peroxyde 1a ; dans ce cas, le peroxyde de t-butyle et de (tétrahydrofuryl-2)-3 propyle, 9a, intermédiaire, subirait ensuite une décomposition thermique ou induite (figure 1, $n=1$).

Les homologues supérieurs de 5a pourraient avoir la même origine, comme l'indique la figure 1.

Les *alkyl-tétrahydrofurannes* 7 ne sont identifiés que dans les décompositions des peroxydes 1d et 1e, c'est-à-dire ceux qui conduisent à des quantités non négligeables d'aldéhydes. Compte-tenu du fait que les radicaux acyle se décarbonylent aisément (⁷), l'origine de 7 doit être recherchée dans cette direction :



Les *composés* 8 correspondent à la fixation d'une molécule de THF sur chacune des fonctions de l'amorceur (insaturation et peroxyde). La formation de 8 à partir des produits précédemment identifiés ne semble pas pouvoir se faire par les deux réactions suivantes, dont nous avons déjà montré qu'elles paraissent peu vraisemblables :

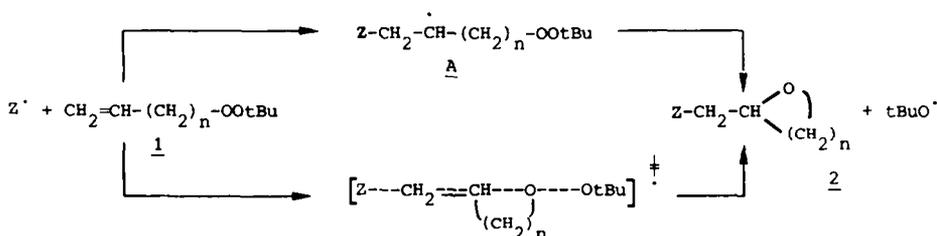
- transacétalisation du t-butoxy-2 tétrahydrofuranne par les alcools 5,
- addition radicalaire du THF aux acétals insaturés 4.

La thermolyse de 9e dans le THF conduit à un mélange dans lequel 8e prédomine largement (75 %) ; ceci pourrait indiquer que les *composés* 8 sont issus d'une décomposition induite des peroxydes d'addition 9 par les radicaux tétrahydrofuryle (figure 1).

Ce résultat paraît surprenant si l'on considère les faibles quantités d'acétals 4 formés dans les décompositions de 1 par le THF ; la seule explication de cette différence de comportement est d'envisager une plus grande réactivité des radicaux tétrahydrofuryle vis-à-vis de la double liaison que de la liaison peroxydique.

ADDITIONS RADICALAIRES AUX PEROXYDES 1 MECANISME DE FORMATION DES HETEROCYCLES

Nous avons indiqué, dans la première partie, que les hétérocycles 2 proviennent de la combinaison d'une addition à la double liaison et d'un déplacement homolytique intramoléculaire. Il n'est pas possible de savoir a priori s'il s'agit d'un processus concerté comme cela a été proposé lors de la décomposition du peroxyde de t-butyle et de diméthyl-1,1 propène-2 yle (⁸), ou d'un processus en deux étapes comme c'est le cas pour le perpentène-4 oate de t-butyle (⁹) :



Seule, la présence des *composés* 6d et 8 laisse supposer l'intervention d'un mécanisme en deux étapes, puisque ces produits auraient pour origine le radical adduit A (n=4) et les peroxydes adduits 9, instables dans les conditions de réaction.

Afin de vérifier la formation de tels intermédiaires, nous avons réalisé l'addition radicalaire du THF, puis du tétrachlorure de carbone aux peroxydes 1, dans l'espoir de piéger les radicaux adduits A par une réaction de transfert plus rapide que le déplacement homolytique intramoléculaire ; nous avons choisi des conditions de réaction dans lesquelles les peroxydes adduits (respectivement 9 et 10) sont stables : chauffage à 110°C, en présence d'un amorceur (peracétate de t-butyle). Un tel type de compétition a d'ailleurs été utilisé avec succès dans une étude similaire (⁹).

Les rendements en peroxydes adduits et hétérocycles obtenus dans ces réactions d'addition sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Addition radicalaire de THF et de CCl_4 aux peroxydes 1

Solvant	Composés formés	Rendements* en peroxydes adduits et hétérocycles				
		<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	<u>1d</u>	<u>1e</u>
THF	Peroxyde adduit <u>9</u>	**	7	**	**	17
	Hétérocycle <u>2</u>	90	8	35	9	0
CCl_4	Peroxyde adduit <u>10</u>	**	60	25	70	70
	Hétérocycle <u>11</u>	63	**	30	**	**

* % en produit isolé, par rapport au peroxyde 1 mis en jeu ; ** non isolé.

Les résultats montrent clairement que la formation d'oxétannes, tétrahydrofurannes et tétrahydropyrannes à partir des peroxydes insaturés correspondants se fait par un mécanisme en deux étapes : addition radicalaire des radicaux tétrahydrofuryle ou trichlorométhyle à la double liaison, puis déplacement homolytique. A partir du peroxyde 1e, les oxépannes n'ont pu être identifiés parmi les produits de réaction, ce qui montre la faible vitesse du déplacement homolytique dans ce cas. En ce qui concerne le peroxyde 1a, il n'est pas possible de se prononcer, puisque seul l'éther cyclique est obtenu.

Nous avons cependant résolu l'indétermination liée au peroxyde 1a. Les valeurs des constantes de vitesse de certaines réactions sont connues :

- scission en γ des radicaux t-butylperoxyalkyle secondaire (¹⁰), $k_\gamma \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ à 25°C.
- transfert d'un atome de brome du bromotrichlorométhane à un radical méthyle (¹¹), $k_{\text{Br}} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 65°C.

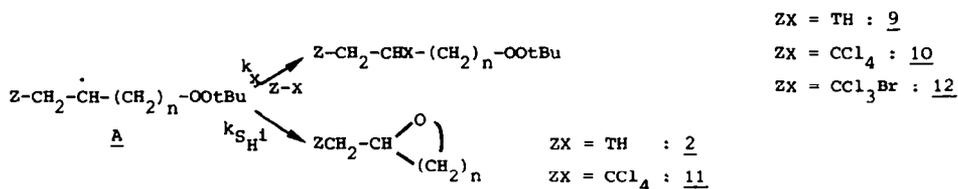
Un atome de brome transférant plus facilement qu'un atome de chlore, les chances de succès peuvent résider dans la réaction du bromotrichlorométhane sur le peroxyde 1a. Nous avons choisi d'opérer à 60°C en utilisant le perdicarbonate de diéthyle comme amorceur. Du mélange réactionnel, nous avons isolé le peroxyde de t-butyle et de bromo-2 trichloro-3,3,3 propyle, 12a, avec un rendement de 43 %. La présence de ce composé montre que la formation d'époxyde, par décomposition induite du peroxyde d'allyle et de t-butyle, 1a, par un radical CCl_3^\cdot , s'effectue, comme dans le cas des autres peroxydes insaturés, en deux étapes. Il paraît raisonnable de penser qu'il en est de même quel que soit le radical Z^\cdot attaquant.

A partir des résultats du tableau 2, il est possible de classer les vitesses de déplacements homolytiques intramoléculaires des radicaux $Z\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}(\text{CH}_2)_n\text{OOCtBu}$ selon la valeur de n

$$n=1 \gg n=3 > n=4 > n=2 \gg n=5$$

L'estimation des constantes de vitesse de cyclisation est plus délicate ; la connaissance des constantes de vitesse des réactions de transfert du chlore et du brome et celle des proportions relatives d'hétérocycles et de peroxydes adduits obtenus — dans l'hypothèse raisonnable où ceux-ci ne se dégradent pas et à condition que les bilans réactionnels ne soient pas trop incomplets — permettent d'en évaluer l'ordre de grandeur.

En effet, compte-tenu du mécanisme établi :



et dans l'hypothèse de l'existence de ces seuls types d'évolution des radicaux A et d'une réaction en chaîne longue (théorie de l'état stationnaire), on peut établir une relation entre k_x et $k_{\text{S}_\text{H}^i}$:

$$k_{\text{S}_\text{H}^i} = k_x \frac{[\text{hétérocycle } \underline{2} \text{ ou } \underline{11}]}{[\text{peroxyde adduit } \underline{9} \text{ ou } \underline{10}]}$$

Les additions de THF aux divers peroxydes apportent peu d'informations : la cyclisation est plus rapide que le transfert d'atome d'hydrogène avec 1a, 1c et 1d, moins rapide avec 1e. Dans le cas de 1b, compte-tenu des faibles proportions de 2b et 9b obtenus (7 et 8 %) et du bilan très incomplet en produits de réaction, il nous paraît hasardeux de conclure que la vitesse de substitution homolytique intramoléculaire, pour $n=2$, est du même ordre de grandeur que celle de la réaction de transfert.

Les additions de tétrachlorure de carbone sont plus riches en renseignements : si la substitution homolytique intramoléculaire à partir du radical adduit est encore plus rapide que le transfert d'atome de chlore ($k_{\text{Cl}} \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, à 110°C) (¹²) dans le cas de 1a, ce dernier l'emporte dans le cas de 1b et de 1d ; dans le cas de 1c, des vitesses voisines pour ces deux réactions sont observées.

En supposant que les hétérocycles 11b et 11d sont formés avec un rendement inférieur à 5 % (estimation du seuil de détection de ces composés) on peut définir, en considérant $[\text{CCl}_4] \sim 10 \text{ M}$, une limite supérieure pour les constantes de vitesse de substitution homolytique intramoléculaire de radicaux γ - et ϵ -peroxyalkyles ($n=2$ et 4) :

$$k_{\text{S}_\text{H}^i\gamma} < 10^5 \cdot \frac{5}{60} \cdot 10 \text{ soit } 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ à } 110^\circ\text{C}$$

$$k_{\text{S}_\text{H}^i\epsilon} < 10^5 \cdot \frac{5}{70} \cdot 10 \text{ soit } 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ à } 110^\circ\text{C}$$

Avec le peroxyde 1c, la constante de vitesse de cyclisation des radicaux δ -peroxyalkyle ($n=3$) serait plus élevée :

$$k_{\text{S}_\text{H}^i\delta} = 10^5 \cdot \frac{30}{50} \cdot 10 \text{ soit de l'ordre de } 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ à } 110^\circ\text{C}$$

CONCLUSION

A partir de ces essais, les ordres de grandeurs des constantes de vitesse des substitutions homolytiques intramoléculaires de radicaux carbonés sur une liaison O-O de peroxyde ont pu être déterminées pour diverses longueurs de chaînes séparant les sites réactifs ($n = 1$ à 4).

Compte-tenu de ces résultats, il importe de souligner que des applications synthétiques de la décomposition induite de peroxydes insaturés par des radicaux Z^\cdot issus de solvants ZH ne peuvent être envisagées avec succès que lorsque $n=1$ et 3 .

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur LALANDE pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

PARTIE EXPERIMENTALE

TECHNIQUES UTILISEES

Les analyses en CPG ont été effectuées sur un chromatographe INTERSMAT ICG 112 F (ionisation de flamme ; gaz vecteur : azote) équipé de colonnes d'acier inox (longueur = 1,50 m ou 2 m, diamètre intérieur = 2 mm). Deux phases ont été utilisées : FFAP (10 %) et OV 17 (10 %).

Les identifications ont été réalisées par comparaison des temps de rétention avec ceux des échantillons préparés en référence. Les dosages ont été effectués par la méthode de l'étalon interne. En l'absence de produits de référence, après vérification de la pureté des produits par CPG, les techniques spectroscopiques ont permis de confirmer la structure des composés.

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur des appareils : PERKIN ELMER R 12 B opérant à 60 MHz ; BRUKER WP 60 CW fonctionnant à 60 MHz ; BRUKER WH 90 fonctionnant à 90 MHz.

Les spectres de RMN ^{13}C ont été effectués sur un appareil BRUKER AC 200 fonctionnant à 50,3 MHz.

Les séparations en chromatographie liquide à haute performance (HPLC) ont été réalisées sur un appareil Prep LC/System 500 WATERS équipé d'une cartouche Prep Pak-500/Silica.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur des appareils MICROMASS 16 F et 70-70, en ionisation électronique (70 eV) ou ionisation chimique, couplés avec un chromatographe en phase gazeuse de type PYE-UNICAM, série 204.

MATIERES PREMIERES

Tous les solvants utilisés sont des produits commerciaux, distillés avant emploi, ainsi que les peroxydes de di-t-butyle et de benzoyle.

Le peracétate de t-butyle est préparé par action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le chlorure d'acétyle en présence de pyridine (13).

Le perdicarbonate de diéthyle est préparé par action du chloroformiate d'éthyle sur le peroxyde de sodium (14).

Les peroxydes insaturés sont préparés par réaction de l'hydroperoxyde de tertio-butyle avec les dérivés bromés insaturés correspondants selon le mode opératoire indiqué dans (2), les dérivés bromés étant commerciaux ou obtenus par déhydrobromation des dérivés dibromés selon (15). Ils sont purifiés par distillation sous vide et les rendements sont de l'ordre de 40 %. Les constantes sont rassemblées dans le tableau 3.

Tableau 3 - Constantes physiques des peroxydes $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OOCtBu}$, 1

	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	<u>1d</u>	<u>1e</u>
Eb °C/mm	42/45 (1)	54/30	63/30	55/15	50/1
n_D^{20}	1,4051 (1)	1,4108	1,4196	1,4216	1,4264

RMN ^1H : 6,2-5,3, m, 1H($\text{CH}_2=\text{CH}$) ; 5,2-4,8, m, 2H($\text{CH}_2=\text{CH}$) ; 4,3-6, m, 2H(CH_2-O) ; 2,5-1,3, m, (2n-2)H (autres CH_2) ; 1,2, s, 9H($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

DECOMPOSITION DES PEROXYDES ET ADDITIONS RADICALAIRES

Les études analytiques ont été réalisées en introduisant 2 cm^3 de solution dans des ampoules en pyrex scellées, placées 10 h dans un bain thermostaté à 140°C (rapport molaire 100/1).

Les études préparatives de thermolyse et d'additions radicalaires aux peroxydes et divers composés insaturés ont été effectuées sur des volumes de 90 ou 180 cm^3 dans des autoclaves de 125 ou 250 cm^3 . La durée et la température des réactions dépendent de la présence et de la nature de l'amorceur :

- sans amorceur, 10 h à 140°C
- peracétate de t-butyle, 12 h à 110°C
- peroxyde de benzoyle, 24 h à 80°C
- perdicarbonate de diéthyle, 10 h à 60°C

Les rapports molaires substrat/composé insaturé/amorceur éventuellement, sont de : 100/1/0,1 dans le cas des peroxydes, 10/1/0,2 dans le cas des autres dérivés éthyléniques.

Après élimination du solvant en excès, les produits de réaction sont isolés par les méthodes habituelles (distillation, chromatographie sur gel de silice ou HPLC).

PRODUITS DE RÉFÉRENCE

- t-butoxy-2 tétrahydrofuranne

Préparé selon (16).

- (Tétrahydrofuryl-2)-2 tétrahydrofuranne

Obtenu par décomposition du peroxyde de di-t-butyle dans le tétrahydrofuranne ; ses constantes sont en accord avec la littérature (17).

- (Tétrahydrofuryl-2 méthyl)-2 oxétanne, 2a

Préparé par la méthode de OKUMA et coll. (18) à partir de 1'(époxy-2,3 propyl)-2 tétrahydrofuranne, 2a.

$$E_{b_{30}} = 94^{\circ}\text{C} \quad ; \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,4580$$

RMN ^1H (90 MHz) : 5,2-4,3, m, 3H(CH-O-CH₂ oxétanne) ; 4,1-3,5, m, 3H (CH-O-CH₂ THF) ; 2,9-1,3, 8H (autres CH₂).

- (Tétrahydrofuryl-2 méthyl)-2 tétrahydrofuranne, 2c

Synthétisé par cyclisation du nonanediol-1,9 (19).

- (Tétrahydrofuryl-2 méthyl)-2 tétrahydropyranne, 2d

L'addition radicalaire du tétrahydropyranne au pentène-4 ol-1 conduit au mélange de (tétrahydropyranyl-2 et -3)-5 pentanols. L'isomère α est isolé par séparation en HPLC. Après isomérisation de l'hypochlorite et cyclisation (20), le composé 2d est obtenu pur par chromatographie sur gel de silice. Les constantes physiques et le spectre de RMN ^1H sont en accord avec (19).

- (Tétrahydrofuryl-2 méthyl)-2 oxépanne, 2e

Synthétisé selon la même méthode que le composé 2d.

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4765$$

RMN ^1H : 4-3,5, m, 6H(CH-O-CH₂) ; 2,2-1,5, m, 14H (autres CH₂).

- Alcools, 3

Les alcools insaturés 3a, b, c, d sont commerciaux.

L'heptène-6 ol-1, 3e, a été préparé par réduction de l'acide heptène-6 oïque (21).

- Acétals, 4

Obtenus par addition des alcools 3 au dihydro-2,3 furanne, en présence de traces d'acide paratoluènesulfonique. Ils sont purifiés par distillation et leurs constantes rassemblées tableau 4.

Tableau 4 - Constantes des acétals T-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, 4

	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	<u>4d</u>	<u>4e</u>
Eb°C/mm	56/30 (22)	70/30	80/30	36/0,1	48/0,1
n_{D}^{20}	1,4377(22)	1,4395	1,4425	1,4450	1,4464

RMN ^1H : 6,1-5,4, m, 1H(CH=) ; 5,2-4,7, m, 3H(=CH₂ ; O-CH-O) ; 4,3, m, 4H(CH₂-O) ; 2,5-1,1, m, (2n+2)H (autres CH₂).

- Alcools, 5

Obtenus par addition radicalaire du tétrahydrofuranne aux alcénols 3 (Rdt = 30 à 35 %).
Ils sont purifiés par distillation et leurs constantes rassemblées dans le tableau 5.

Tableau 5 - Constantes des alcools T-(CH₂)_{n+2}-OH, 5

	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	<u>5d</u>	<u>5e</u>
Eb°C/mm	71/0,05 (23)	79/0,05 (24)	90/0,1 (24)	88/0,01	100/0,2
n _D ²⁰	1,4540 (23)	1,4600 (24)	1,4617 (24)	1,4650	1,4620

RMN ¹H (après échange avec D₂O) : 4,0-3,3, m, 5H(CH-O, CH₂-O) ; 2,4-1,1, m (2n+6)H (autres CH₂).

- Aldéhydes, 6

Obtenus par oxydation des alcools correspondants (24) ; ils sont purifiés par distillation et les constantes rassemblées dans le tableau 6.

Tableau 6 - Constantes des aldéhydes T-(CH₂)_{n+1}-CHO, 6

	<u>6a</u>	<u>6b</u>	<u>6c</u>	<u>6d</u>	<u>6e</u>
Eb°C/mm	80/30 (25)	93/30	110/30	70/0,1	73/0,03
n _D ²⁰	1,4576 (25)	1,4582	1,4586	1,4589	1,4590

RMN ¹H : 9,7-9,5, m, 1H(CHO) ; 3,9-3,3, m, 3H(CH₂-O-CH) ; 2,5-2,1, m, 2H(CH₂-CHO) ; 2,1-1,2, m, (2n+4) H (autres CH₂).

- Carbures, 7

Obtenus par addition radicalaire du tétrahydrofuranne aux alcènes correspondants (Rdt 25 à 30 %). Ils sont purifiés par distillation et leurs constantes sont en accord avec celles de la littérature (26) (27).

- Acétals, 8

Obtenus par addition des alcools 5 au dihydro-2,3 furanne (traces d'APTS). Ils sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

RMN ¹H : 5,1-4,9, m, 1H(O-CH-O) ; 4-3, m, 7H(CH₂-O, CH-O) ; 2,2-1,2, m, (2n+10) H (autres CH₂).

Spectres de masse (ionisation électronique) : pics de base : 71, pics de masse : absents ; aucune autre fragmentation significative.

Spectres de masse (ionisation chimique NH₃) : M+1 ; M+18.

PRODUITS DE REACTION- (Epoxy-2,3 propyl)-2 tétrahydrofuranne, 2a

Eb₃₀ = 92°C n_D²⁰ = 1,4510

RMN ¹H : 4,0-3,3, m, 3H(CH₂-O-CH) ; 3,1-2,3, m, 3H(CH₂-CH) ; 2,2-1,0, m, 6H (autres CH₂).

- Peroxydes d'addition T-(CH₂)₂-(CH₂)_n-OOtBu (n=2, 9b) (n=5, 9e)

	<u>9b</u>	<u>9e</u>
n _D ²⁰	1,4471	1,4485

RMN ^1H : 4,1-3,3, m, 5H(CH-O ; CH₂O) ; 2,3-1,3, m (6+2n) H (autres CH₂) ; 1,2, s, 9H(C(CH₃)₃).
Identifiés par réduction (LiAlH₄) en alcools 5b et 5e.

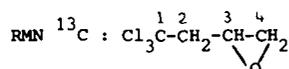
- Peroxydes d'addition CCl₃ - CH₂ - CHCl - (CH₂)_n - OOtBu, 10

	<u>10b</u>	<u>10c</u>	<u>10d</u>	<u>10e</u>
n_D^{20}	1,4720	1,4719	1,4735	1,4734

RMN ^1H : 4,7-3,7, m, 3H(CHCl ; CH₂O) ; 3,3-3,2, m, 2H(CH₂-CCl₃) ; 2,3-1,3, m (2n-2) H, (autres CH₂) ; 1,2, s, 9H(C(CH₃)₃).

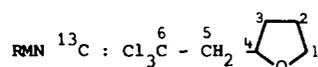
- Trichloro-1,1,1 époxy-3,4 butane, 11a

Constantes physiques en accord avec (28).



96,9, s (C₁) ; 57,6, t (C₂) ; 48,4, d (C₃) ; 45,9, t (C₄).

- (Trichloro-2,2,2 éthyl)-2 tétrahydrofuranne, 11c



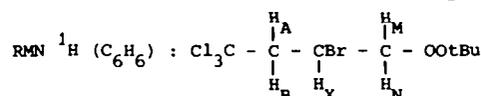
$n_D^{20} = 1,4955$

98,0, s(C₆) ; 76,1, d(C₄) ; 67,4, t(C₁) ; 60,3, t(C₅) ; 32,5, 25,4, t(C₂, C₃).

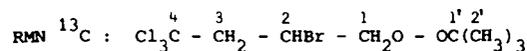
Spectre de masse (ionisation chimique CH₄) : figure isotopique de l'ion moléculaire caractéristique de 3 Cl.

- Peroxyde de bromo-2 trichloro-4,4,4 butyle et de t-butyle, 12a

$n_D^{20} = 1,4867$



4,9-4,4, m, 1H(H_X) ; 4,3-3,6, m(J_{AB} = 16,2 Hz), 2H(H_A;H_B) ; 3,5-2,7, m(J_{MN} = 12,5 Hz), 2H(H_M;H_N) ; 1,2, s, 9H(C(CH₃)₃).



77,7, t(C₁) ; 43,5, d(C₂) ; 58,7, t(C₃) ; 97,6, s(C₄) ; 80,6, s(C_{1'}) ; 26,3, q(C_{2'}).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.R. HIATT, V.G.K. NAIR, Can. J. Chem., **58**, 450 (1980).
- (2) B. MAILLARD, E. MONTAUDON, F. RAKOTOMANANA et M.J. BOURGEOIS, Tetrahedron, **41**, 5039 (1985).
- (3) E. MONTAUDON, F. RAKOTOMANANA et B. MAILLARD, Tetrahedron, **41**, 2727 (1985).
- (4) B. MAILLARD, C. FILLIATRE, C. MANIGAND et J.-J. VILLENAVE, Bull. Soc. Chim. Belges, **90**, 915 (1981).
- (5) E.S. HUYSER et C.J. BREDEWEG, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 2401 (1964).
- (6) J.Y. NEDELEC et D. LEFORT, Tetrahedron, **31**, 411 (1975).

- (7) - R. CRAMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 6215 (1957).
- D.E. APPLEQUIST et J.H. KLUG, *J. Org. Chem.*, 43, 1729 (1978) et références citées.
- L. LUNAZZI, K.U. INGOLD et J.C. SCAIANO, *J. Phys. Chem.*, 87, 530 (1983) et références citées.
- (8) D.E. ORDWAY, Thèse Univ. Kansas, 1982, *Diss. Abstr. Int. B*, 43, 2561 (1983).
- (9) B. MAILLARD, A. KHARRAT et C. GARDRAT, *Nouv. J. Chim.*, sous presse.
- (10) A.J. BLOODWORTH, A.G. DAVIES, I.M. GRIFFIN, B. MUGGLETON et B.P. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 7699 (1974).
- (11) C. KONNO et H. HIKINO, *Tetrahedron*, 32, 325 (1976).
- (12) J.A. HAWARI, S. DAVIS, P.S. ENGEL, B.C. GILBERT et D. GRILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 4721 (1985).
- (13) P.D. BARTLETT et R.R. HIATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1398 (1958).
- (14) F. STRAIN, W.E. BISSINGER, W.R. DIAL, H. RUDOFF, B.J. DEWITT, H.C. STEVENS et J.H. LANGSTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1254 (1950).
- (15) G.A. KRAUS et K. LANDGREBE, *Synthetic Comm.*, 885 (1984).
- (16) S. SOSNOVSKY, *J. Org. Chem.*, 25, 874 (1960).
- (17) G. DANA et J.P. GIRAULT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1650 (1972).
- (18) K. OKUMA, Y. TANAKA, S. KAJI et H. OHTA, *J. Org. Chem.*, 48, 5133 (1983).
- (19) V.M. MICOVIC, S. STOJCIC, M. BRALOVIC, S.M. LADENOVIC, D. JEREMIC et M. STEFANOVIC, *Tetrahedron*, 25, 985 (1969).
- (20) J.Y. NEDELEC, M. GRUELLE, A. TRIKI et D. LEFORT, *Tetrahedron*, 33, 39 (1977).
- (21) F. BOHLMANN, U. NIEBALLA et J. SCHNEIDER, *Chem. Ber.*, 98, 3010 (1965).
- (22) M. KRATOCHVIL, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 27, 465 (1962).
- (23) R.H. BRAY et R. ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 2101 (1927).
- (24) E.J. COREY et J.W. SUGGS, *Tetrahedron Letters*, 2647 (1975).
- (25) C.S. RONDESTVEDT et G.J. MANTELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 3307 (1962).
- (26) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 332 (1939).
- (27) R. ONESTA, A. FERRETTI et B. NOTARI, *Gazz. Chim. ital.*, 86, 178 (1956).
- (28) H.M. WOODBURN, A.B. WHITEHOUSE et B.G. PAUTLER, *J. Org. Chem.*, 24, 210 (1959).