Tetrahedron Vol. 42, No. 19, pp. 5309 to 5320, 1986 Printed in Great Britain.

DEPLACEMENTS HOMOLYTIQUES INTRAMOLECULAIRES . 12 - DECOMPOSITION INDUITE DE PEROXYDES ETHYLENIQUES : INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE

M.J. BOURGEOIS^(a), B. MAILLARD^{*(b)} et E. MONTAUDON^(a)

(a) Laboratoire de Chimie Appliquée.

(b) Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, associé au CNRS, UA 35.

Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 TALENCE CEDEX, France.

(Received in France 14 July 1986)

Résumé :

Les thermolyses des peroxydes $CH_2=CH-(CH_2)_nOOtBu$, <u>1</u>, (n=1 à 5) ont été effectuées dans le THF et les produits en résultant analysés ; pour n= 1,2,3,4, un hétérocycle oxygéné, formé par décomposition induite du peroxyde, est identifié. Les additions radicalaires à <u>1</u> des THF, tétrachlorure de carbone ou bromotrichlorométhane, effectuées à plus basse température, ont permis d'isoler, au moins dans un cas pour chacun des peroxydes, un peroxyde adduit prouvant l'intervention d'un mécanisme en deux étapes lors de la décomposition de <u>1</u> (addition du radical Z: à l'insaturation, suivie d'un déplacement homolytique intramoléculaire). L'ordre de grandeur des constantes de vitesse de ces réactions S_µi a pu être déterminé.

Abstract :

Products analyses of the thermolyses of the peroxides $CH_2=CH-(CH_2) \underset{n=1}{\overset{0}{n}} OOtBu, \underline{1}$, (n= 1-5) showed that an induced decomposition of $\underline{1}$ occured for n=1,2,3,4. Free radical additions of THF, carbon tetrachloride, bromotrichloromethane to $\underline{1}$ have been performed at lower temperature ; they allowed, through the isolation of an adduct peroxide, at least in one case for each peroxide, to prove that a two-steps mechanism (addition of radical Z^{*} to the double bond, intramolecular homolytic displacement) is involved in the induced decomposition of $\underline{1}$. The order of magnitude of the rate constants of these S_H reactions could be estimated.

INTRODUCTION

HIATT et NAIR $\binom{1}{}$, lors de l'étude de la décomposition du peroxyde d'allyle et de t-butyle, <u>1a</u>, dans le toluène, ont mis en évidence la formation de phényl-4 époxy-1,2 butane (Rdt = 8 %) qu'ils expliquent par le mécanisme suivant :

$$Ph-CH_2 + CH_2=CH-CH_2-OOtBu$$
 \longrightarrow $Ph-CH_2-CH_2-CH_2-OOtBu$ $Ph-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 + tBu0'$
1a

Au cours de travaux antérieurs $(^{2})(^{3})$, nous avons utilisé la décomposition de <u>la</u> pour synthétiser des époxydes par un processus radicalaire en chaîne mettant en jeu la réaction suivante :

$$z' + CH_2 = CH - CH_2 - OOtBu$$
 $z - CH_2 - CH_2 + tBuO$
ZH

Parallèlement à ce travail, nous avons étudié l'influence de la longueur de la chaîne, séparant la double liaison de la fonction peroxydique, sur la formation de l'hétérocycle oxygéné :

$$z' + CH_2 = CH_{(CH_2)_n} - OOtBu - Z - CH_2 - CH_{(CH_2)_n} + tBuo'$$

 $\frac{1}{2}$

Les résultats obtenus pour le premier terme de cette famille (n=1) avec le THF $(^2)$ (Rdt en $\underline{2} = 80$ %), nous ont incités à prendre cet éther comme solvant pour effectuer cette étude. Dans une première partie, nous analysons les résultats de la thermolyse des peroxydes insaturés dans le THF (n=1 à 5) ; dans une seconde partie, afin de préciser le mécanisme de l'addition-élimination, nous décrivons les additions radicalaires du THF et du tétrachlorure de carbone à ces peroxydes, ainsi que celle du bromotrichlorométhane au peroxyde d'allyle et de t-butyle, <u>la</u>.

THERMOLYSE DES PEROXYDES 1 DANS LE TETRAHYDROFURANNE

RESULTATS

Les produits identifiés après thermolyse, à 140°C, durant 10 heures, des peroxydes <u>1</u> dans le THF (rapport molaire 1/100, tableau 1), peuvent être classés en deux familles :

- produits communs à toutes les décompositions (formés à partir du solvant et/ou du groupe t-butoxyle): t-butanol, acétone, t-butoxy-2 tétrahydrofuranne, (tétrahydrofuryl-2)-2 tétrahydrofuranne.

- produits homologues (obtenus à partir du groupe alcényloxyle et du solvant) :

$$\begin{array}{c} * \\ T-CH_2-CH_2 \\ (CH_2)_n \end{array} CH_2=CH-(CH_2)_nOH T-O-(CH_2)_n-CH=CH_2 \\ \underline{2} \\ \underline{3} \\ \underline{4} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} T - (CH_2)_{n+2} - OH & T - (CH_2)_{n+1} - CHO & T - (CH_2)_{n+1} - H & T - O - (CH_2)_{n+2} - T \\ 5 & 6 & 7 & 8 \end{array}$$

Rendements des produits formés								
Peroxyde	n	2	3	4	5	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
<u>1a</u>	1	80	4	traces	8	5	**	2
<u>1b</u>	2	15	5	traces	23	5	о	6
<u>1c</u>	3	50	3	5	6	3	0	3
<u>1đ</u>	4	20	5	traces	15	12	6	8
le	5	о	3	0	20	10	3	4

Tableau 1 - Décomposition des peroxydes 1 dans le THF

(*) Déterminés par CPG, par rapport aux peroxydes mis en jeu ; (**) Non recherché.

* Dans ce travail, le symbolisme suivant est utilisé :

$$T = \bigvee_{O}$$
; $TH = \bigvee_{O}$; $T^{*} = \bigvee_{O}$

DISCUSSION

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



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

Les alcools insaturés <u>3</u> sont obtenus par arrachement d'un atome d'hydrogène du THF par les radicaux alcényloxyle 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 <u>1</u> 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 $\underline{3c}$ et de t-butoxy-2 tétrahydrofuranne ne conduit pas à 4c.

Parmi les acétals insaturés $\underline{4}$, seul $\underline{4c}$ est observé en quantité appréciable. Il ne nous a pas été possible d'expliquer cette anomalie. Il paraît difficile d'admettre que <u>1c</u> subirait une décomposition induite plus importante que les autres peroxydes. On pourrait alors imaginer que les acétals $\underline{4}$ ne sont que des composés intermédiaires, susceptibles de conduire aux composés <u>8</u> par addition radicalaire du THF ; mais on n'expliquerait pas alors pourquoi <u>4c</u> 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 <u>1a</u>; dans ce cas, le peroxyde de t-butyle et de (tétrahydrofuryl-2)-3 propyle, <u>9a</u>, 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.



Figure 1 - Mécanisme de formation de 5, 6 et 8 à partir des peroxydes adduits 9

La formation des alcools 5 par addition radicalaire du THF aux alcools insaturés correspondants 3 est effective et atteint des rendements compris entre 20 et 35 %. Par contre, la deuxième hypothèse ne peut être retenue. En effet, la thermolyse du peroxyde de t-butyle et de (tétrahydrofuryl-2)-7 heptyle, <u>9e</u>, (n=5) dans le THF ne conduit qu'à une faible quantité de <u>5e</u> (8 %), alors que la proportion de ce dernier formé au cours de la thermolyse de 1e est de 20 %.

Il semble donc que les alcools 5 proviennent essentiellement de l'addition radicalaire du THF aux alcools insaturés 3.

Les aldéhydes 6 peuvent se former de plusieurs façons :

- par addition radicalaire aux aldéhydes insaturés formés par dismutation dans la cage de solvant des radicaux provenant de l'homolyse de la liaison 0-0 des peroxydes <u>1</u>.
- par dismutation dans la cage de solvant des radicaux issus de la décomposition des peroxydes 9 (figure 1).
- par oxydation des alcools 5 par le peroxyde.

Dans un travail précédent (⁴), l'un d'entre nous a été amené à avancer l'existence d'une dismutation dans la cage de solvant des radicaux scindés dans la décomposition d'un peroxycétal pour expliquer la formation d'un ester en quantité importante. L'existence du même type de réaction, à partir de radicaux alcoxyle, peut être envisagée. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué la thermolyse de <u>9e</u> dans le THF ; l'aldéhyde <u>6e</u> n'est présent qu'en très faible quantité dans les produits de réaction. Les deux premières hypothèses doivent donc être éliminées.

HUYSER (5) a montré que les alcools peuvent être oxydés par les peroxydes selon un processus radicalaire en chaîne ; un tel mécanisme ne peut être a priori exclu dans ce cas, malgré les faibles concentrations des alcools <u>5</u>.

Dans le cas des peroxydes à longue chaîne (n= 4,5), les quantités d'aldéhyde formées sont beaucoup plus élevées. Un transfert intramoléculaire d'hydrogène-1,5 ou 1,6, analogue à ceux signalés par NEDELEC et LEFORT (⁶), au niveau du radical adduit, pourrait en être la raison essentielle.

$$T + CH_{2} = CH_{-} (CH_{2})_{n} - OOtBu$$

$$T - CH_{2} - CH_{-} (CH_{2})_{n-1} - CH_{2} - OOtBu$$

$$T - (CH_{2})_{n+1} - CHO + tBuO'$$

$$T - CH_{2} - CH_{2} - (CH_{2})_{n-1} - CH_{-}OOtBu$$

$$G = 1,5$$

Les alkyl-tétrahydrofurannes <u>7</u> ne sont identifiés que dans les décompositions des peroxydes <u>1d</u> et <u>1e</u>, 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 <u>7</u> doit être recherchée dans cette direction :

$$T - (CH_2)_n CH_2 CH_0 \xrightarrow{\text{Radical}} T - (CH_2)_n CH_2 CO \xrightarrow{-CO} T - (CH_2)_n CH_2 \xrightarrow{-TH} T - (CH_2)_n CH_3$$

$$\frac{6}{2}$$

$$n = 4.5 \qquad \frac{7}{2}$$

Les composés $\underline{\theta}$ correspondent à la fixation d'une molécule de THF sur chacune des fonctions de l'amorceur (insaturation et peroxyde). La formation de <u>8</u> 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 <u>9e</u> dans le THF conduit à un mélange dans lequel <u>8e</u> prédomine largement (75 %) ; ceci pourrait indiquer que les composés <u>8</u> sont issus d'une décomposition induite des peroxydes d'addition <u>9</u> par les radicaux tétrahydrofuryle (figure 1).

Ce résultat paraît surprenant si l'on considère les faibles quantités d'acétals $\underline{4}$ formés dans les décompositions de $\underline{1}$ 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 <u>1</u> MECANISME DE FORMATION DES HETEROCYCLES

Nous avons indiqué, dans la première partie, que les hétérocycles $\underline{2}$ 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 $\binom{8}{}$, ou d'un processus en deux étapes comme c'est le cas pour le perpentène-4 oate de t-butyle $\binom{9}{}$:



Seule, la présence des composés <u>6d</u> et <u>8</u> laisse supposer l'intervention d'un mécanisme en deux étapes, puisque ces produits auraient pour origine le radical adduit <u>A</u> (n=4) et les peroxydes adduits <u>9</u>, 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 <u>1</u>, dans l'espoir de piéger les radicaux adduits <u>A</u> 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 <u>9 et 10</u>) 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.

Solvant	Composés formés	s <u>1</u> .	Rendements	s [*] en peroxyde <u>c 1c</u>	s adduits et <u>1d</u>	hétérocycles <u>le</u>
THF	Peroxyde adduit Bétérocycle	<u>9</u> ** 2 90	* 7 D 8	** 35	**	17 0
cc14	Peroxyde adduit Hétérocycle	<u>10</u> *** <u>11</u> 6:	■ 60 3 •••) 25 * 30	70 **	70 **

Tableau 2 : Addition radicalaire de THF et de CCl_d aux peroxydes <u>1</u>

* % en produit isolé, par rapport au peroxyde <u>1</u> 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 <u>ie</u>, 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 <u>ia</u>, il n'est pas possible de se prononcer, puisque seul l'éther cyclique est obtenu.

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

- scission en γ des radicaux t-butylperoxyalkyle secondaire (¹⁰), k $\sim 10^6 s^{-1}$ à 25°C.
- transfert d'un atome de brome du bromotrichlorométhane à un radical méthyle (¹¹), $k_{\rm By} = 2,2.10^6 M^{-1} s^{-1}$ 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 <u>la</u>. 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, <u>12a</u>, 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, <u>1a</u>, par un radical CCl_3 , 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' attaquant.

A partir des résultats du tableau 2, il est possible de classer les vitesses de déplacements homolytiques intramoléculaires des radicaux Z-CH $_2$ -CH(CH $_2$) nOOtBu selon la valeur de n

n=1 >> n=3 > n=4 > n=2 >> 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 :

5314

$$\begin{array}{c} zx = TH : \underline{9} \\ zx = CCl_4 : \underline{10} \\ zx = CCl_4 : \underline{10} \\ zx = CCl_3Br : \underline{12} \\ \underline{A} \\ k_{S_H^{1}} \\ z_{CH_2} - CH \\ \underline{O}_{(CH_2)_{R}} \\ zx = Ccl_4 : \underline{11} \\ zx = Ccl_4 : \underline{11} \end{array}$$

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

k_{SH1} = k_x [ZX] [hétérocycle 2 ou 11] [peroxyde adduit 9 ou 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 <u>la</u>, <u>ic</u> et <u>id</u>, moins rapide avec <u>le</u>. Dans le cas de <u>lb</u>, compte-tenu des faibles proportions de <u>2b</u> et <u>9b</u> 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 $(k_{Cl} \sim 10^5 M^{-1} s^{-1}, à 110^{\circ}C)$ (¹²) dans le cas de <u>1a</u>, ce dernier l'emporte dans le cas de <u>1b</u> et de <u>1d</u>; dans le cas de <u>1c</u>, des vitesses voisines pour ces deux réactions sont observées.

En supposant que les hétérocycles <u>11b</u> et <u>11d</u> sont formés avec un rendement inférieur à 5 % (estimation du seuil de détection de ces composés) on peut définir, en considérant $[CCl_4] \sim 10 \text{ M}$, une limite supérieure pour les constantes de vitesse de substitution homo-lytique intramoléculaire de radicaux γ - et ε -peroxyalkyles (n=2 et 4) :

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

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

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

$$K_{S_{H}i\delta} = 10^{5} \cdot \frac{30}{50} \cdot 10$$
 soit de l'ordre de 10^{6} s^{-1} à 110°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' issus de solvants ZH ne peuvent être envisagées avec succès que lorsque n=1 et 3.

M. J. BOURGEOIS et al.

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 RMN¹H 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 RMN¹³C 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 tertiobutyle 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.

	<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
²⁰	1,4051(¹)	1,4108	1,4196	1,4216	1,4264

Tableau 3 - Constantes physiques des peroxydes CH₂=CH-(CH₂)_n-OOtBu, 1

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

DECOMPOSITION DES PEROXYDES ET ADDITIONS RADICALAIRES

Les études analytiques ont été réalisées en introduisant 2 cm³ 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 cm³ dans des autoclaves de 125 ou 250 cm³. 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 REFERENCE

- t-butoxy-2 tétrahydrofuranne
 - Préparé selon (¹⁶).
- (Tétrahydrofury1-2)-2 tétrahydrofuranne

Obtenu par décomposition du peroxyde de di-t-butyle dans le tétrahydrofuranne ; ses constantes sont en accord avec la littérature (1^7) .

(Tétrahydrofury1-2 méthy1)-2 oxétanne, 2b

Préparé par la méthode de OKUMA et coll. (¹⁸) à partir de l'(époxy-2,3 propyl)-2 tétrahydrofuranne, $\frac{2a}{2}$.

 $Eb_{30} = 94^{\circ}C$; $n_{D}^{20} = 1,4580$

RMN¹H (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).

- (Tétrahydrofury1-2 méthy1)-2 tétrahydrofuranne, 2c

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

(Tétrahydrofury1-2 méthy1)-2 tétrahydropyranne, 2d

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

- (Tétrahydrofury1-2 méthy1)-2 oxépanne, 2e

Synthétisé selon la même méthode que le composé 2d.

$$n_{p}^{20} = 1,4765$$

RMN ¹H : 4-3,5, m, 6H(C<u>H</u>-O-C<u>H</u>₂) ; 2,2-1,5, m, 14H (autres CH₂).

- Alcools, 3

Les alcools insaturés <u>3a</u>, <u>b</u>, <u>c</u>, <u>d</u> sont commerciaux. L'heptène-6 ol-1, <u>3e</u>, a été préparé par réduction de l'acide heptène-6 ofque (²¹).

- Acétals, <u>4</u>

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

I aD.	Tableau 4 - constances des acecais $1-0-(cn_2) - cn-cn_2$, 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	
²⁰	1,4377(22)	1,4395	1,4425	1,4450	1,4464	

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

RMN ¹H : 6,1-5,4, m, 1H(C<u>H</u>=) ; 5,2-4,7, m, 3H(=C<u>H</u>₂ ; O-C<u>H</u>-O) ; 4,3, m, 4H(C<u>H</u>₂-O) ; 2,5-1,1, m, (2n+2)H (autres CH₂).

- Alcools, 5

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

Tableau 5 - Constantes des alcools $T-(CH_2)_{n+2}=OH$, 5

	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5e</u>	<u>5a</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
20 D	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, $\underline{6}$

	<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, <u>7</u>

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-C<u>H</u>-O) ; 4-3, m, 7H(C<u>H</u>₂-O, C<u>H</u>-O) ; 2,2-1,2, m, (2n+1O) 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 NH₂) : M+1 ; M+18.

PRODUITS DE REACTION

- (Epoxy-2,3 propy1)-2 tétrahydrofuranne, 2a $Eb_{30} = 92°C \qquad n_D^{20} = 1,4510$

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, <u>9b</u>) (n=5, <u>9e</u>)

<u>9b</u><u>9e</u> n_D^{2O}1,4471 1,4485

- Peroxydes d'addition $CCl_3 - CH_2 - CHCl - (CH_2)_n - OOtBu , 10$

	10b	<u>10c</u>	<u>10đ</u>	<u>10e</u>
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 (C_1) ; 57,6, t (C_2) ; 48,4, d (C_3) ; 45,9, t (C_4).

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

RMN ${}^{13}C$: $C1_{3}^{6}C - CH_{2} + \sqrt[4]{0}O^{2}$ $n_{D}^{2O} = 1,4955$

98,0, $s(C_5)$; 76,1, $d(C_A)$; 67,4, $t(C_1)$; 60,3, $t(C_5)$; 32,5, 25,4, $t(C_2, C_3)$.

Spectre de masse (ionisation chimique CH_4) : figure isotopique de l'ion moléculaire caractéristique de 3 Cl.

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

 $n_D^{2O} = 1,4867$ RMN ¹H (C₆H₆) : Cl₃C - C - CBr - C - OOtBu I I I H_B H_X H_N

 $\begin{array}{r} 4,9-4,4,\ m,\ 1H(H_{\chi})\ ;\ 4,3-3,6,\ m(J_{AB}=16,2\ Hz)),\ 2H(H_{A};H_{B})\ ;\ 3,5-2,7,\ m(J_{MN}=12,5\ Hz),\\ 2H(H_{M};H_{N})\ ;\ 1,2,\ s,\ 9H(C(CH_{3})_{3}).\\ \\ RMN\ ^{13}C\ :\ Cl_{3}^{4}C\ -\ CH_{2}\ -\ CH_{B}r\ -\ CH_{2}O\ -\ OC(CH_{3})_{3}\\ \\ 77,7,\ t(C_{1})\ ;\ 43,5,\ d(C_{2})\ ;\ 58,7,\ t(C_{3})\ ;\ 97,6,\ s(C_{4})\ ;\ 80,6,\ s(C_{1}')\ ;\ 26,3,\ q(C_{2}'). \end{array}$

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, <u>41</u>, 5039 (1985).
- (³) E. MONTAUDON, F. RAKOTOMANANA et B. MAILLARD, Tetrahedron, <u>41</u>, 2727 (1985).
- (⁴) B. MAILLARD, C. FILLIATRE, C. MANIGAND et J-J. VILLENAVE, Bull. Soc. Chim. Belges, <u>90</u>, 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, <u>31</u>, 411 (1975).

- (⁷) R. CRAMER, J. Amer. Chem. Soc., <u>79</u>, 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., <u>87</u>, 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, <u>32</u>, 325 (1976).
- (¹²) J.A. HAWARI, S. DAVIS, P.S. ENGEL, B.C. GILBERT et D. GRILLER, J. Amer. Chem. Soc., <u>107</u>, 4721 (1985).
- (¹³) P.D. BARTLETT et R.R. HIATT, J. Amer. Chem. Soc., <u>80</u>, 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., <u>25</u>, 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. GRUSELLE, A. TRIKI et D. LEFORT, Tetrahedron, <u>33</u>, 39 (1977).
- (²¹) F. BOHLMANN, U. NIEDBALLA 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., <u>49</u>, 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., <u>84</u>, 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).