

DEPLACEMENTS HOMOLYTIQUES INTRAMOLECULAIRES. 13 - ADDITIONS RADICALAIRES A  
 DES PEROXYDES DE  $\gamma$ -ALCENYLE ET DE t-BUTYLE : INFLUENCE DES SUBSTITUANTS DE  
 LA PARTIE ALCENYLE SUR LA FORMATION D'OXETANNES SUBSTITUES EN 2.

M. AGORODY<sup>(a)</sup>, M. CAMPAGNOLE<sup>(a)</sup>, E. MONTAUDON<sup>(a)\*</sup> et B. MAILLARD<sup>(b)\*</sup>

(a) Laboratoire de Chimie Appliquée,

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

Université de BORDEAUX 1, 351, cours de la Libération, F-33405 TALENCE-CEDEX,  
 France.

(Received in Belgium 26 February 1987)

Résumé :

Les additions radicalaires de composés donneurs d'hydrogène ZH aux peroxydes  $\gamma$ -insaturés conduisent à des éthers cycliques à 4 ou 5 chaînons selon la substitution de la double liaison ; dans certains cas, à côté de l'éther cyclique, on obtient le peroxyde adduit. De ce fait, une application synthétique de cette réaction d'addition-élimination ne paraît intéressante que dans le cas des peroxydes de méthyl-3 butène-3 yle et de t-butyle ou de méthyl-4 pentène-4 yle et de t-butyle ou de leurs homologues substitués de la même manière.

Abstract :

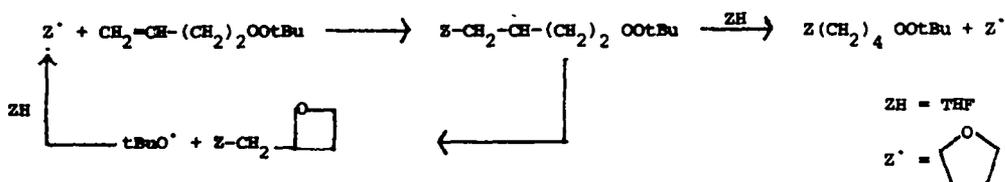
Free radical additions of ZH hydrogen donors to  $\gamma$ -unsaturated peroxides were studied ; 4 or 5 membered oxacyclanes were obtained according to the substitution of the double bond. The adduct-peroxide was also obtained besides the heterocycle depending on the presence and the position of substituents. For this reason a synthetic application of this reaction of addition-elimination has been limited to 3-methyl but-3-enyl t-butyl peroxide and 4-methyl pent-4-enyl t-butyl peroxide.

INTRODUCTION

Dans un travail précédent<sup>(1)</sup> nous avons montré que la thermolyse du peroxyde de butène-3 yle et de t-butyle, P1, dans le tétrahydrofuranne conduit à la formation d'un oxétanne par décomposition induite du peroxyde par les radicaux tétrahydrofurfuryle. L'addition radicalaire (amorcée par le peracétate de t-butyle, PA) du tétrahydrofuranne à P1 a permis d'identifier, à côté de l'oxétanne, un peroxyde adduit. De ces observations, on peut déduire le mécanisme de ces réactions :



- Propagation



Les oxétannes étant, de tous les petits cycles oxygénés, les plus difficiles à synthétiser, nous avons décidé d'explorer le domaine des additions radicalaires aux peroxydes  $\gamma$ -insaturés. Après avoir déterminé les conditions de réaction, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'influence de la substitution de la partie butène-3 yle sur la facilité de formation de l'hétérocycle. Puis, nous avons envisagé l'utilisation de ces réactions d'addition-élimination aux peroxydes à des fins synthétiques.

#### DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les stabilités des peroxydes d'alkyle étant voisines, nous avons utilisé les paramètres cinétiques du peroxyde de di-*t*-butyle <sup>(2)</sup> pour définir les conditions de thermolyse de P1 : chauffage durant 10 h à 140°C.

Parallèlement, nous avons décidé d'opérer à une température plus basse afin de limiter au maximum la décomposition spontanée de P1. Pour cela, nous avons réalisé une addition radicalaire amorcée par PA (110°C, 12 h).

Le choix d'un rapport substrat (ZH par la suite)/P1 égal à 100 a été effectué à partir des rendements obtenus en (dichloro-2,2 éthyl)-2 oxétanne, 1a, lors de la thermolyse de P1 dans le dichlorométhane (tableau 1).

Tableau 1 - Thermolyse de P1 dans le dichlorométhane  
Rendements <sup>(a)</sup> en composé 1a

Rapports molaires $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{P1}$	100/1	50/1	20/1
Rendement en <u>1a</u> (%)	16	14	8

(a) Dosages réalisés par CPG sur le mélange réactionnel brut par rapport au peroxyde mis en jeu.

En ce qui concerne les conditions d'étude des additions radicalaires, le rapport molaire substrat/P1 étant fixé, il nous restait à déterminer les proportions relatives de P1 et de PA. Le tableau 2 rassemble les résultats des différents essais effectués. Le peroxyde de *t*-butyle et de dichloro-5,5 pentyle, 1p, a été isolé et dosé à côté de l'oxétanne 1a.

Tableau 2 - Addition radicalaire du dichlorométhane à P1 (110°C ; 12h)  
Rendements <sup>(a)</sup> en composés 1a et 1p

Rapports molaires $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{P1}/\text{PA}$	Oxétanne <u>1a</u> (%)	Peroxyde adduit <u>1p</u> (%)
100/1/0,1	10	43
100/1/0,5	10	42
100/1/1	10	43

(a) dosages réalisés en CPG sur le mélange réactionnel brut par rapport au peroxyde mis en jeu.

La similitude des résultats nous a amenés à utiliser un autre critère pour le choix du rapport P1/PA. En effet, nous avons observé par ailleurs <sup>(3)</sup> que les réactions d'addition radi-

calaires aux peroxydes insaturés du type  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{OotBu} \end{matrix}$  ne s'effectuent avec une disparition totale de ces derniers que lorsque la concentration en P1 est environ le double de celle en PA. Afin de pouvoir effectuer des études comparatives, il nous fallait des conditions de réaction standard et nous avons opté pour un rapport  $\frac{\text{P1}}{\text{PA}} = 1/0,5$ .

Les modalités suivantes sont donc retenues pour la suite de ce travail :

- additions radicalaires :  $\text{ZR}/\frac{\text{P1}}{\text{PA}} = 100/1/0,5$  ;  $110^\circ\text{C}$  ; 12 heures
- thermolyses :  $\text{ZR}/\frac{\text{P1}}{\text{PA}} = 100/1$  ;  $140^\circ\text{C}$  ; 10 heures

INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS DU MOTIF BUTENE-3 YLE SUR LE RENDEMENT EN OXETANNE PAR DECOMPOSITION INDUITE DE PEROXYDES  $\gamma$ -ETHYLENIQUES

Nous avons réalisé l'addition radicalaire du dichlorométhane à divers peroxydes  $\gamma$ -éthyléniques afin d'étudier la compétition existant au niveau du radical adduit (fig. 1).

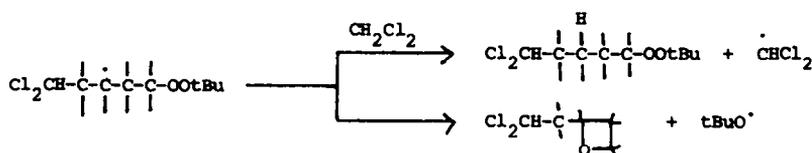
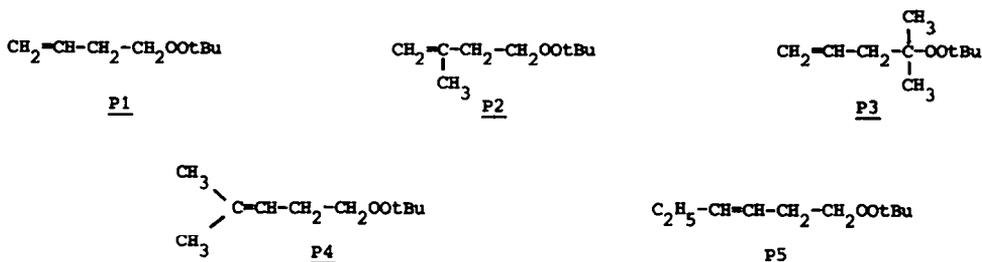


Fig. 1 - Evolutions possibles du radical  $\gamma$ -peroxyalkyle

Les peroxydes suivants ont été synthétisés :



Les rendements en produits formés sont rassemblés dans le tableau 3.

L'examen de ce tableau inspire plusieurs remarques que nous allons développer ci-dessous :

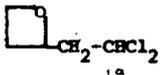
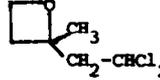
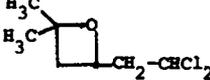
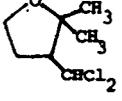
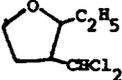
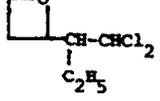
1 - Effet de la substitution du carbone  $\text{sp}^2$  terminal

La nature des hétérocycles obtenus diffère en fonction de la substitution du C  $\text{sp}^2$  terminal ; la décomposition induite de P1, P2, P3 conduit à des oxétannes alors qu'à partir de P4 il se forme un tétrahydrofuranne, P5, pour sa part, conduisant à un mélange des deux.

Ce résultat n'est pas surprenant ; en effet, comme l'ont rappelé TEDDER<sup>(4)</sup> et GIESE<sup>(5)</sup>, l'orientation de l'addition d'un radical à une double liaison est contrôlée par la substitution de cette dernière. Ainsi, P1, P2, P3 portant une double liaison de type vinylique, l'addition du radical dichlorométhyle se fait sur le carbone terminal. Le radical  $\gamma$ -peroxyalkyle ainsi formé peut évoluer par substitution homolytique intramoléculaire pour donner l'oxétanne. Par contre, l'addition du radical dichlorométhyle à P4, dont la double liaison est trisubstituée, engendre un radical  $\delta$ -peroxyalkyle qui évolue vers un tétrahydro-

furanne comme nous l'avons précédemment mentionné <sup>(1)</sup>.

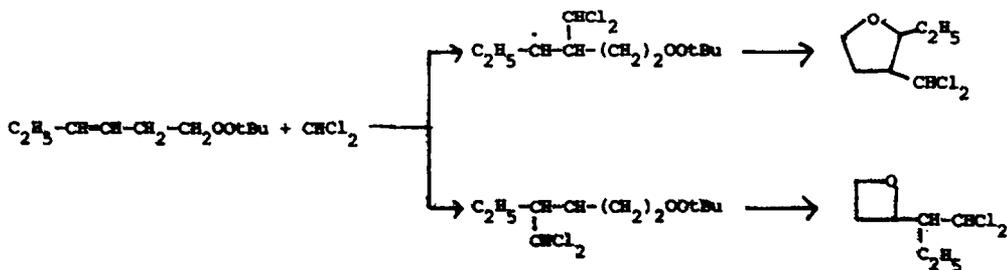
Tableau 3 - Additions radicalaires du dichlorométhane aux peroxydes  $\gamma$ -éthyléniques. Produits formés et rendements  
Rapport molaire ZH/P1/PA = 100/1/0,5 ; 110°C ; 12 heures

Peroxyde	Peroxyde adduit	Rdt (%) (a)	Ether cyclique	Rdt (%) (a)
<u>P1</u>	$\text{Cl}_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{OOCtBu}$ <u>1p</u>	42	 <u>1a</u>	10
<u>P2</u>	$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2\text{OOCtBu}$ <u>2p</u>	ni <sup>(b)</sup>	 <u>2a</u>	42
<u>P3</u>	$\text{Cl}_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OOCtBu}$ <u>3p</u>	16	 <u>3a</u>	41
<u>P4</u>	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CHCl}_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2\text{OOCtBu}$ <u>4p</u>	ni <sup>(b)</sup>	 <u>4a</u>	47
<u>P5</u>	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{CHCl}_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2\text{OOCtBu}$ <u>5p1</u>	ni <sup>(b)</sup>	 <u>5a1</u>	27
(cis ou trans)	$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{CHCl}_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3\text{OOCtBu}$ <u>5p2</u>	ni <sup>(b)</sup>	 <u>5a2</u>	3

(a) déterminé sur le produit isolé relativement au peroxyde mis en jeu.

(b) ni : produit non isolé, mais pouvant être présent en faible quantité.

Le peroxyde P5, qui comporte une double liaison disubstituée, est un précurseur de tétrahydrofuranne et d'oxétane. Ce résultat est logique si on considère que les effets stériques et électroniques de chacun des substituants des carbones  $\text{sp}^2$  sont très voisins.



Sur ces bases-là, la différence des rendements obtenus pour les deux hétérocycles issus de P5 paraît cependant anormale. Actuellement, aucune explication ne peut être avancée.

En résumé, il apparaît nettement que la substitution du carbone situé en  $\delta$  de la liaison peroxydique est le facteur déterminant la taille de l'hétérocycle formé.

### 2 - Effet de la substitution du carbone en $\alpha$ de la liaison peroxydique

L'inversion des proportions relatives d'oxétanne et de peroxyde adduit observée lors des additions à P1 et P3 (tableau 3) ne peut être attribuée à l'étape d'addition du radical à la double liaison, car celle-ci se fait de la même manière en raison de la position lointaine sur laquelle intervient la modification. Dans chaque cas, ces deux composés sont issus d'un même radical qui peut évoluer de deux manières différentes.

Si l'on se place dans l'hypothèse raisonnable où aucun autre processus ne vient concurrencer les deux réactions postulées, la comparaison des produits issus de P1 et P3 montre que la substitution des deux atomes d'hydrogène du carbone situé en  $\alpha$  de la liaison O-O par deux groupements méthyle provoque une augmentation de la constante de vitesse  $k_{S_H^1}$ ; en effet, la constante de transfert  $k_H$  ne devrait pas être affectée par la présence de groupes différents sur le carbone en  $\beta$ .

BLOODWORTH et coll. (6) ont observé un résultat similaire lors de l'étude de la réaction de déplacement homolytique intramoléculaire à partir de radicaux  $\beta$ -peroxyalkyle. Ils attribuent ce résultat à un effet THORPE-INGOLD. Le passage du radical adduit à l'oxiranne se traduit principalement par une décompression stérique au niveau des deux atomes de carbone participant à la création du cycle. Ainsi, le remplacement des deux atomes d'hydrogène par deux groupes méthyle sur le carbone en  $\alpha$  de la liaison O-O favorisera la formation de l'oxacyclane. Une explication similaire pourrait être envisagée dans le cas des radicaux  $\gamma$ -peroxyalkyle issus de P1 et P3, évoluant aussi par une réaction de substitution homolytique intramoléculaire pour conduire à un oxétanne.

### 3 - Effet de la substitution sur le carbone $sp^2$ non terminal

Le remplacement d'un hydrogène par un méthyle sur le carbone le plus substitué de la double liaison (passage de P1 à P2) entraîne la formation exclusive d'oxétanne (tableau 3).

BLOODWORTH (6) a noté que la  $\gamma$ -élimination du groupement alkoxyde d'un radical  $\beta$ -peroxyalkyle est plus rapide à partir de radicaux secondaires qu'à partir de radicaux primaires. Il explique ce résultat par le caractère nucléophile plus marqué des radicaux secondaires, par suite de l'effet donneur des groupements alkyle, ce qui favorise la réaction de substitution homolytique sur la liaison O-O. Dans la comparaison P1-P2, le même phénomène se retrouve puisque le remplacement d'un atome d'hydrogène par un substituant méthyle entraîne la formation d'un radical tertiaire à partir de P2 plus nucléophile que le secondaire obtenu à partir de P1.

En ce qui concerne l'augmentation de l'effet stérique amené par l'introduction d'un substituant, il est difficile d'apprécier son importance relative vis à vis des réactions en compétition (transfert/déplacement homolytique).

### APPLICATION SYNTHÉTIQUE DE LA RÉACTION D'ADDITION-ÉLIMINATION AUX PEROXYDES $\gamma$ -STYLIENIQUES

L'obtention d'hétérocycles lors de l'addition radicalaire du dichlorométhane aux peroxydes  $\gamma$ -insaturés nous a incités à étendre ce type de réaction à d'autres substrats donneurs d'hydrogène.

1 - Peroxyde P1

Compte-tenu de la compétition observée, le rapport des proportions d'oxétanne et de peroxyde adduit formés est régi par l'équation suivante :

$$\frac{[\text{oxétanne}]}{[\text{Peroxyde adduit}]} = \frac{k_{S_H^1}}{k_H[ZH]}$$

Pour favoriser l'oxétanne aux dépens du peroxyde, on peut, soit diminuer la concentration de ZH, soit augmenter le rapport  $k_{S_H^1}/k_H$ .

Une diminution de la concentration de ZH peut être réalisée en utilisant un cosolvant radicalairement inerte ou très peu réactif. Même en admettant qu'une telle variation n'entraîne pas l'intervention de réactions secondaires (par exemple, arrachement d'hydrogènes allyliques), le rapport oxétanne/péroxyde adduit, égal à 10/42 dans nos conditions standards (rapport molaire  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{P1}/\text{PA} = 100/1/0,5$ ) ne devrait augmenter que d'un facteur 10 dans les conditions suivantes : solvant inerte/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{P1}/\text{PA} = 90/10/1/0,5$ . Un tel gain est insuffisant pour donner un intérêt synthétique à la réaction.

Les constantes de vitesse  $k_{S_H^1}$  et  $k_H$  dépendant de la température, nous avons décidé de faire varier les conditions thermiques de la réaction

Tableau 4 - Décomposition de P1 dans le dichlorométhane  
Influence de la température sur le rendement en oxétanne

Température de réaction, temps de chauffage	Am ; Rapport molaire $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{P1}/\text{Am}$	Rendement (a) en oxétanne <u>1a</u>	Rendement (a) en peroxyde adduit <u>1p</u>
110°C/12h	PA ; 100/1/0,5	10	43
140°C/3h	PA ; 100/1/0,5	17	10
130°C/4h	PA ; 100/1/0,5	15	8
80°C/24h	PB <sup>(b)</sup> ; 100/1/0,5	< 5	33

(a) dosage par CPG, sur le mélange réactionnel brut

(b) PB = peroxyde de benzoyle

Il apparaît qu'aucune des conditions testées ne permet d'accéder au seul oxétanne avec un rendement satisfaisant. Aussi, n'avons-nous pas jugé utile d'étendre cette réaction à d'autres solvants.

2 - Peroxyde P3

Les résultats enregistrés à partir de P3 (tableau 3) montrent que le rendement en oxétanne 3a est relativement élevé (41 %). Toutefois, l'intérêt synthétique reste limité, puisque la séparation de l'hétérocycle et du peroxyde adduit également formé est nécessaire et quelque peu délicate.

Une autre façon d'éliminer aisément le peroxyde serait de porter le milieu, dès la fin de la réaction, à une température où l'adduit n'est pas stable (140°C durant 10 heures). En fait, dans ces conditions l'oxétanne est également décomposé.

Les constantes de vitesse de transfert d'hydrogène à partir de solvants autres que le dichlorométhane n'étant pas très différentes, on peut s'attendre à l'obtention de ces deux types de composés ; c'est pourquoi, comme dans le cas de P1, nous n'avons pas développé cette étude.

### 3 - Peroxydes P2 et P4

A partir de p2 et P4, au contraire, l'obtention du seul hétérocycle avec des rendements convenables nous a conduits à généraliser cette réaction à d'autres solvants : cyclohexane, propionate de méthyle, acétonitrile, dioxane et acide propionique. Les rendements en produits isolés relativement aux peroxydes mis en jeu sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5 - Additions radicalaires de ZH à P2 et à P4

Rapport molaire ZH/P/PA = 100/1/0,5 ; 110°C ; 12 h

ZH	<u>P2</u>		<u>P4</u>	
	Produit isolé	Rdt (%) (a)	Produit isolé	Rdt (%) (a)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>2a</u>	42	<u>4a</u>	47
	<u>2b</u>	63	-	(b)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	<u>2c</u>	43 (c)	<u>4c</u>	46 (c)
CH <sub>3</sub> CN	<u>2d</u>	55	<u>4d</u>	41
	<u>2e</u>	40	<u>4e</u>	37 (d)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	<u>2g</u>	65	<u>4f</u>	35

(a) déterminé sur le produit distillé relativement au peroxyde mis en jeu

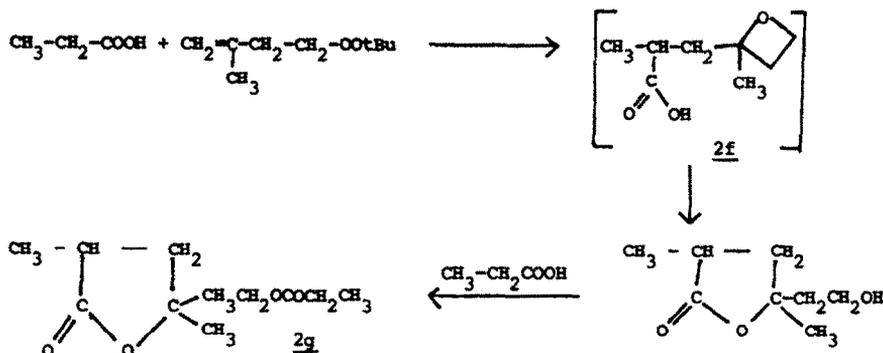
(b) la réaction conduit à un mélange de composés, dont 40 % de P4 non transformé.

(c) à côté de 2c et 4c, présence d'impuretés (moins de 3%) correspondant vraisemblablement aux isomères issus de la substitution d'un hydrogène du méthoxyle du solvant comme cela a été observé précédemment (7).

(d) l'hétérocycle obtenu est impur, les autres produits n'ont pas été identifiés.

On observe que dans la majorité des cas, un seul éther cyclique est isolé. Les rendements compris entre 35 et 65 % sont relativement bons.

La décomposition de P2 dans l'acide propionique ne conduit pas à l'oxétanne attendu 2f, celui-ci évoluant dans le milieu réactionnel pour donner la lactone 2g.



Une évolution similaire avait été observée dans le cas des additions radicalaires d'acide au peroxyde d'allyle et de t-butyle (<sup>7</sup>) : l'époxyacide s'isomérise en hydroxylactone ensuite estérifiée par l'acide utilisé comme solvant.

#### CONCLUSION

Nous retiendrons, en premier lieu, l'influence de la substitution de la double liaison sur la nature de l'hétérocycle formé dans la décomposition induite d'un peroxyde de  $\gamma$ -alcényle et de t-butyle, par un processus d'addition-élimination homolytique ; en effet, c'est elle qui définit la régiosélectivité de l'addition du radical et, ainsi, le type d'oxacyclane puisqu'un radical  $\gamma$ -peroxyalkyle évolue par formation d'un oxétanne alors qu'un radical  $\delta$ -peroxyalkyle conduit à un tétrahydrofurane. Nous soulignerons également l'influence des substituants portés par les carbones situés en  $\alpha$  et en  $\gamma$  de la liaison O-O sur la nature du produit formé, oxétanne ou peroxyde. Ce paramètre est déterminant quant à l'évolution du radical adduit par les deux processus compétitifs : substitution homolytique intramoléculaire ou transfert d'un atome d'hydrogène du solvant.

#### 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 <sup>1</sup>H 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 <sup>13</sup>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), couplés avec un chromatographe en phase gazeuse de type PYE-UNICAM, série 204.

#### MATIÈRES PREMIÈRES

Le peroxyde de benzoyle et les solvants utilisés sont des produits commerciaux ; ces derniers sont distillés avant emploi.

Le peracétate de t-butyle est préparé par action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le chlorure d'acétyle en présence de pyridine (8).

Le perdicarbonate de diéthyle est préparé par action du chloroformiate d'éthyle sur le peroxyde de sodium (9).

Le bromo-2 méthyl-2 pentène-4, précurseur de P3, est préparé à partir du méthyl-2 pentène-4 ol-2, par action de l'acide bromhydrique en présence de bromure de lithium selon (10).

Le méthyl-4 pentène-3 ol-1, précurseur de P4, est préparé selon (11).

Les peroxydes d'alkyle primaire ou secondaire et de t-butyle sont obtenus par action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le dérivé bromé adéquat par un processus de catalyse par transfert de phase (méthode A) (12) ou sur le sulfonate d'alcényle correspondant en présence de potasse (méthode B) (13). Les peroxydes d'alkyle tertiaire et de t-butyle sont préparés à partir du dérivé bromé tertiaire et de l'hydroperoxyde de t-butyle en présence de trifluoroacétate d'argent (méthode C) (14).

Tableau 6 - Méthodes de préparation et caractérisation des peroxydes

Peroxyde	Méthode (Rdt %)	$n_D^{20}$	Eb°C (mm Hg)	RMN $^1H$
<u>P1</u>	A (41)	1,4110	54 (30)	6,1-4,9, m, 3H(CH <sub>2</sub> =CH) ; 4, t(J= 8 Hz), 2H(CH <sub>2</sub> O) ; 2,6-2,2, m, 2H (autre CH <sub>2</sub> ) ; 1,2, s, 9H(tBu).
<u>P2</u>	B (37)	1,4205	(a)	5, s, 2H(CH <sub>2</sub> =) ; 4,2, t(J= 8 Hz), 2H(CH <sub>2</sub> O) ; 2,4, t(J= 8 Hz), 2H (autre CH <sub>2</sub> ) ; 1,8, s, 3H(CH <sub>3</sub> ) ; 1,2, s, 9H(tBu).
<u>P3</u>	C (30)	1,4132	41 (6)	6-4,9, m, 3H(CH <sub>2</sub> =CH) ; 2,5, d(J= 8 Hz), 2H(CH <sub>2</sub> ) ; 1,75 et 1,15, 2s, 1,2, s, 15H ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C, tBu).
<u>P4</u>	B (27)	1,4241	(a)	5,3-5, m, 1H(=CH) ; 4, t(J= 8 Hz), 2H(CH <sub>2</sub> O) ; 2,5-2, m, 2H (autre CH <sub>2</sub> ) ; 1,7 et 1,65, 2s, 6H((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C) ; 1,2, s, 9H(tBu).
<u>P5</u>	B (39)	1,4244	(a)	Les spectres RMN du cis et du trans sont semblables. 5,6-5,4, m, 2H(CH=CH) ; 4, t(J= 8 Hz), 2H(CH <sub>2</sub> O) ; 2,4-1,5, m, 4H (autres CH <sub>2</sub> ) ; 1,2, s, 9H(tBu) ; 0,9, t(J= 8 Hz), 3H(CH <sub>3</sub> ).

(a) Purification par chromatographie liquide-solide sur silice.

#### DÉCOMPOSITION DES PEROXYDES ET ADDITIONS RADICALAIRES

Les études analytiques ont été réalisées en introduisant 2 cm<sup>3</sup> de solution dans des ampoules en pyrex scellées, placées 10 h dans un bain thermostaté à 110°C.

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<sup>3</sup> dans des autoclaves de 125 ou 250 cm<sup>3</sup>.

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

Les rapports molaires substrat/composé insaturé/amorceur éventuellement, sont de : 100/1/0,5.

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 REACTION

- (dichloro-2,2 éthyl)-2 oxétanne, 1a

$E_{b_2} = 56^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4851$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 6,2-5,7, m, 1H(CHCl<sub>2</sub>) ; 4,7-3,9, m, 1H(CHO) ; 3,9-3,5, m, 2H(CH<sub>2</sub>O) ; 2,6-2,1, m, 2H(CH<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>) ; 1,9-1,7, m, 2H(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 27(27) ; 28(48) ; 29(15) ; 31(57) ; 39(22) ; 41(28) ; 42(13) ; 43(14) ; 53(23) ; 54(16) ; 55(100) ; 57(56) ; 62(56) ; 63(14) ; 64(30) ; 67(53) ; 75(18) ; 89(16) ; 90(21) ; 92(13) ; 102(39) ; 104(14).

- Peroxyde de t-butyle et de dichloro-5,5 pentyle, 1p

$E_{b_{O,5}} = 54^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4585$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 5,8, t (J= 8 Hz), 1H(CHCl<sub>2</sub>) ; 4,1-3,9, m, 2H(CH<sub>2</sub>O) ; 2,5-1,3, m, 6H (autres CH<sub>2</sub>) ; 1,2, s, 9H((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C).

- (dichloro-2,2 éthyl)-2 méthyl-2 oxétanne, 2a

$E_{b_{O,15}} = 50^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4782$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 6, t (J= 8 Hz), 1H(CHCl<sub>2</sub>) ; 4,55, t (J= 8 Hz), 2H (CH<sub>2</sub>O) ; 3-2, m, 4H(CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>2</sub>) ; 1,4, s, 3H(CH<sub>3</sub>).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 27(14) ; 39(16) ; 41(12) ; 43(100) ; 71(25).

- (dichloro-2,2 éthyl)-2 diméthyl-4,4 oxétanne, 3a

$E_{b_{O,2}} = 42^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4585$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 6,1-5,8, m, 1H(CHCl<sub>2</sub>) ; 4,8-4,4, m, 1H(CHO) ; 2,7-2, m, 4H(CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>) ; 1,4 et 1,35, 2s, 6H(CH<sub>3</sub>).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 27(26) ; 29(14) ; 39(17) ; 41(51) ; 43(100) ; 56(46) ; 57(13) ; 59(24) ; 88(15).

- Peroxyde de t-butyle et de dichloro-5,5 diméthyl-1,1 pentyle, 3p

$E_{b_{O,1}} = 58^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4449$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 5,8, t (J= 8 Hz), 1H(CHCl<sub>2</sub>) ; 2,3-1,6, m, 6H (les 3 CH<sub>2</sub>) ; 1,20 et 1,18, 2s, 15H ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C et (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C).

- dichlorométhyl-3 diméthyl-2,2 tétrahydrofuranne, 4a

$E_{b_{O,3}} = 59^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4795$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 5,8, d (J= 8 Hz), 1H (CHCl<sub>2</sub>) ; 4,1-3,8, m, 2H(CH<sub>2</sub>O) ; 3-1,8, m, 3H(CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 1,4 et 1,2, 2s, 6H(CH<sub>3</sub>).

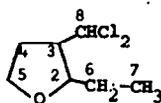
Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 27(33) ; 29(100) ; 32(59) ; 41(23) ; 43(30) ; 45(18) ; 55(54) ; 60(21) ; 73(24) ; 83(26) ; 101(29) ; 111(91) ; 115(38) ; 128(41) ; 157(51).

- dichlorométhyl-3 éthyl-2 tétrahydrofuranne, 5a1

Obtenu après séparation par HPLC

$E_{b_{O,3}} = 60^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4723$



RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 5,8, d ( $J=8$  Hz), 1H ( $\text{CHCl}_2$ ) ; 4-3,7, m, 3H ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}$ ) ; 2,8-1,2, m, 5H ( $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) ; 1, t ( $J=8$  Hz), 3H ( $\text{CH}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  : 82,5 ( $\text{C}_5$ ) ; 75,1 ( $\text{C}_8$ ) ; 66,8 ( $\text{C}_2$ ) ; 55,3 ( $\text{C}_3$ ) ; 30,3 et 28,1 ( $\text{C}_4$  et  $\text{C}_6$ ) ; 10,3 ( $\text{C}_7$ ).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : m/z (abondance) : 27(11) ; 53(24) ; 89(100) ; 91(33) ; 153(55) ; 155(35).

- (dichloro-1,1 butyl-2)-2 oxétanne, 5a2

Ce composé n'a pas été isolé. Sa structure a été prouvée par voie chimique : le traitement dans l'acétone du mélange 5a1-5a2 en présence d'un acide de Lewis, selon  $(16)$  transforme 5a2 en (dichloro-1,1 butyl-2)-4 diméthyl-2,2 dioxanne-1,3,  $n_D^{20} = 1,4745$  :

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 6,3-6,2, m, 1H ( $\text{CHCl}_2$ ) ; 4,3-6, m, 3H ( $\text{CHO,CH}_2\text{O}$ ) ; 2,1-0,9, m, 14H (autres protons).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 27(25) ; 29(24) ; 31(13) ; 39(15) ; 41(33) ; 43(100) ; 53(15) ; 55(20) ; 57(36) ; 58(37) ; 59(82) ; 61(10) ; 69(18) ; 73(13) ; 75(15) ; 86(14) ; 89(26) ; 93(33) ; 115(34) ; 129(29) ; 225(20) ; 227(13).

- cyclohexylméthyl-2 méthyl-2 oxétanne, 2b

$\text{Eb}_4 = 44^\circ\text{C}$   $n_D^{20} = 1,4684$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 4,7-4,4, m, 2H ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 2,7-2, m, 4H ( $\text{CH}_2\text{-C-CH}_2$ ) ; 2-1, m, 14H (autres protons)

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 28(44) ; 39(21) ; 41(53) ; 43(17) ; 55(100) ; 57(36) ; 67(67) ; 71(49) ; 80(26) ; 81(34) ; 89(69) ; 83(51).

- méthyl-2 (méthyl-2 oxétanyl-2)-3 propionate de méthyle, 2c

$\text{Eb}_{\text{O},15} = 43^\circ\text{C}$   $n_D^{20} = 1,4624$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 4,5-4,1, m, 2H ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,5, s, 3H ( $\text{OCH}_3$ ) ; 2,7-1,4, m, 5H ( $\text{CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-CH}$ ) ; 1,3, s, 3H ( $\text{CH}_3\text{-C}$ ) ; 1,1, d ( $J=8$  Hz), 3H ( $\text{CH}_3\text{-CH}$ ).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 27(25) ; 39(27) ; 43(100) ; 55(31) ; 69(54) ; 113(41).

- (méthyl-2 oxétanyl-2)-3 propanenitrile, 2d

$\text{Eb}_5 = 50^\circ\text{C}$   $n_D^{20} = 1,4418$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 4,6-4,1, m, 2H ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 2,7-1,6, m, 6H ( $\text{CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; 1,4, s, 3H ( $\text{CH}_3$ ).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 27(32) ; 32(23) ; 39(31) ; 41(26) ; 43(100) ; 54(35) ; 55(71) ; 71(78) ; 80(14) ; 82(31) ; 98(12).

(méthyl-2 oxétanyl-2) méthyl dioxanne-1,4, 2e

$\text{Eb}_{\text{O},6} = 45^\circ\text{C}$   $n_D^{20} = 1,4560$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 4,5-4,1, m, 2H ( $\text{CH}_2\text{O-C}$ ) ; 4-3,3, m, 7H (autres  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CHO}$ ) ; 2,9-1,5, m, 4H ( $\text{CH}_2\text{-C-CH}_2$ ) ; 1,4, s, 3H ( $\text{CH}_3$ ).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 27(22) ; 28(40) ; 29(31) ; 31(44) ; 39(27) ; 41(47) ; 43(74) ; 45(18) ; 55(18) ; 56(19) ; 59(14) ; 67(13) ; 69(14) ; 71(49) ; 86(75) ; 87(100).

- Propionate d'(oxo-2 diméthyl-3,5 tétrahydrofuryl-5)-2 éthyle, 2g

$\text{Eb}_{\text{O},1} = 110^\circ\text{C}$   $n_D^{20} = 1,4530$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) : 4,4-4, m, 2H ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3-1,5, m, 7H ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}_2\text{C-CH}_2$ ) ; 1,5-1, m, 9H ( $\text{CH}_3$ ).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 27(15) ; 29(37) ; 41(19) ; 43(100) ; 55(21) ; 57(68) ; 81(72) ; 96(25) ; 113(87) ; 125(25).

- (diméthyl-2,2 tétrahydrofuryl-3)-2 propionate de méthyle, 4c

$$Eb_{O,3} = 63^{\circ}C \quad n_D^{20} = 1,4445$$

RMN  $^1H$   $\delta$ (ppm) : 4-3,8, m, 2H(CH<sub>2</sub>O) ; 3,7, s, 3H(OCH<sub>3</sub>) ; 3-1,5, m, 4H(CH<sub>2</sub>-CH-CH) ; 1,4 et 1,3, 2s, 6H((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C) ; 1,15, d(J= 8 Hz), 3H(CH<sub>3</sub>-CH).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 39(13) ; 41(57) ; 43(58) ; 59(17) ; 68(17) ; 69(100) ; 111(48) ; 113(28) ; 128(25) ; 171(36).

- (diméthyl-2,2 tétrahydrofuryl-3) éthanenitrile, 4d

$$Eb_{O,7} = 72^{\circ}C \quad n_D^{20} = 1,4529$$

RMN  $^1H$   $\delta$ (ppm) : 4,1-3,8, m, 2H(CH<sub>2</sub>O) ; 2,6-1,5, m, 5H(CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>) ; 1,35 et 1,15, 2s, 6H(CH<sub>3</sub>).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 32(14) ; 39(12) ; 41(22) ; 43(100) ; 59(25) ; 124(30).

- (diméthyl-2,2 tétrahydrofuryl-3) dioxane-1,4, 4e

4e n'a pu être obtenu parfaitement pur après distillation (CPG).

$$Eb_{O,2} = 55^{\circ}C \quad n_D^{20} = 1,4558$$

RMN  $^1H$   $\delta$ (ppm) : 4-3,6, m, 9H(CH<sub>2</sub>O, CHO) ; 2-1,2, m, 9H (autres protons).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 29(17) ; 31(42) ; 39(20) ; 41(41) ; 42(40) ; 43(73) ; 55(21) ; 69(39) ; 73(32) ; 87(100) ; 100(42) ; 128(23) ; 171(19).

- acide (diméthyl-2,2 tétrahydrofuryl-3)-2 propionique, 4f

$$Eb_{O,1} = 55^{\circ}C \quad n_D^{20} = 1,4799$$

RMN  $^1H$   $\delta$ (ppm) : 9, s, 1H(COOH) ; 3,9-3,5, m, 2H(CH<sub>2</sub>O) ; 2,6-1,4, m, 3H(CH<sub>2</sub>-CH) ; 1,35 et 1,3, 2s, 6H((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C) ; 1,15, d(J= 8 Hz), 3H(CH<sub>3</sub>-CH).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 32(25) ; 53(28) ; 89(100) ; 91(33) ; 153(43) ; 155(27).

#### BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) M.J. BOURGEOIS, B. MAILLARD et E. MONTAUDON, *Tetrahedron*, 42, 5309 (1986).
- (<sup>2</sup>) J.C. MASSON, dans "Polymer Handbook" Wiley Interscience, New-York, 1975, p. II-12.
- (<sup>3</sup>) M. AGORRODY, E. MONTAUDON et B. MAILLARD, à paraître.
- (<sup>4</sup>) J.M. TEDDER, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 22, 401 (1982).
- (<sup>5</sup>) B. GIESE, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 22, 753 (1983).
- (<sup>6</sup>) A.J. BLOODWORTH et J.L. COURINEIGE, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*,
- (<sup>7</sup>) E. MONTAUDON, F. RAKOTOMANANA et B. MAILLARD, *Tetrahedron*, 41, 2727 (1985).
- (<sup>8</sup>) P.D. BARTLETT et R.R. HIATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1398 (1958).
- (<sup>9</sup>) 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).
- (<sup>10</sup>) H. MASADA et Y. MUROTANI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53, 1181 (1980).
- (<sup>11</sup>) J.B. ROGAN, *J. Org. Chem. Soc.*, 27, 3910 (1962).
- (<sup>12</sup>) J. MOULINES et D. LECLERCQ, communication personnelle.
- (<sup>13</sup>) - F.W. HOMER, R. WILLIAMS et H.S. MOSHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 551 (1955).  
- W.A. PRIOR et E.P. PULTINAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 133 (1963).  
- W.A. PRIOR, D.M. HUSTON, T.R. FISHER et T.L. PICHERING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 4237 (1964).  
- R.K. CROSSLAND et K.L. SERVIS, *J. Org. Chem.*, 35, 9, 3195 (1970).
- (<sup>14</sup>) P.G. COOKSON, A.G. DAVIES et B.P. ROBERTS, *J. Chem. Soc. ; Chem. Comm.*, 1022 (1976).