

Aspect Cinétique des Substitutions Homolytiques Intramoléculaires Décomposition de Peroxydes Insaturés Dérivés du Pinane

Evelyne MONTAUDON* et Marie-Josèphe BOURGEOIS

Institut du Pin, Université Bordeaux 1

351, cours de la Libération, F. 33405 - TALENCE Cedex

Résumé : La décomposition dans le dichlorométhane de peroxydes β- et γ-insaturés dérivés du pinane conduit transitoirement à des radicaux adduits pinanyles tertiaires. La nature β- ou γ-peroxydique de ces derniers gouverne l'évolution de la réaction : substitution homolytique intramoléculaire conduisant à des époxydes pinaniques fonctionnels dans le premier cas, β-scission suivie d'un transfert d'hydrogène responsable de la formation de peroxydes p-menthéniques fonctionnels dans le second.

Abstract : The decomposition, in dichloromethane, of β- and γ-unsaturated peroxides derived from pinane leads to transient tertiary pinanyl adduct radicals. The evolution of the reaction depends on the position of the insaturation. An intramolecular homolytic substitution gives functional pinanic epoxides in the first case; a β-scission followed by a hydrogen transfert yields functional p-menthenic peroxides in the second case.

Lors de travaux antérieurs¹, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'hétérocycles par décomposition induite de peroxydes insaturés dans des solvants ZH bons donneurs d'hydrogène. Le mécanisme mis en jeu consiste en une addition d'un radical issu du solvant au peroxyde, suivie d'une substitution homolytique intramoléculaire (S_Hi) au sein du radical adduit (Figure 1). La constante de vitesse de la S_Hi, k_x, dépend du nombre x de chaînons du cycle susceptible de se former : k₃ ~ 10⁵ s⁻¹ à 110 °C et k₃ >> k₅ > k₆, k₄.

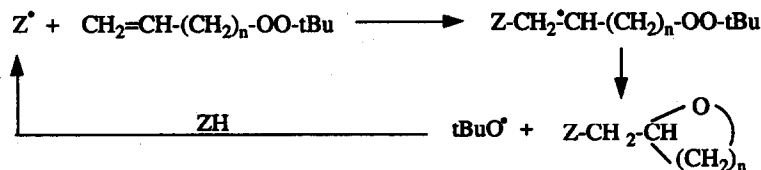


Figure 1

Par ailleurs, il est bien connu que les additions radicalaires à l'α- et au β-pinène conduisent à des dérivés de structure p-menthénique, le radical adduit initialement formé subissant une β-scission avant le transfert d'un hydrogène du substrat² (Figure 2). Les cas sont rares où la β-scission ne se produit pas et où l'on conserve le squelette pinanique : il s'agit de substrats excellents agents de transfert tels que les thiols³.

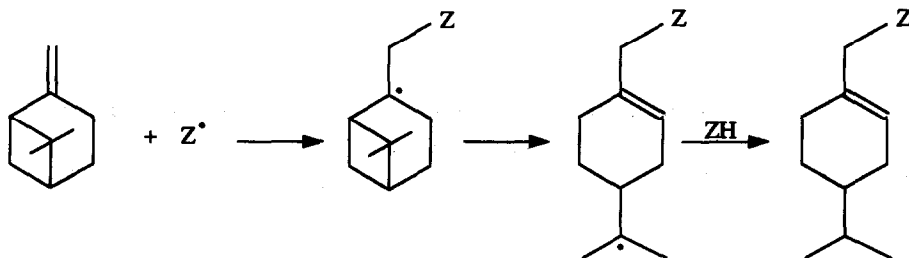
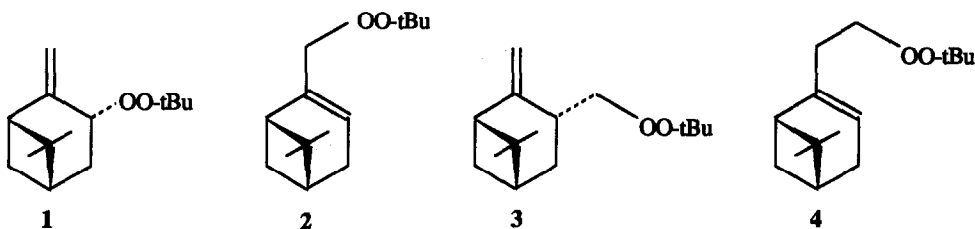


Figure 2

Nous nous sommes demandés quel serait le comportement de peroxydes dérivés des pinènes ou de leurs homologues dans les solvants de décomposition habituels : en particulier laquelle des deux réactions, de la β -scission ou de la $S_{\text{H}1}$, l'emporterait au niveau du radical adduit tertiaire ? C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'étude des composés suivants :



Les décompositions sont réalisées en portant à 110 °C, durant 12 heures et sous agitation, un mélange constitué de chlorure de méthylène, peroxyde, peracétate de t-butyle (PA) et carbonate de sodium anhydre, dans les rapports molaires 50/1/0,5/1. Le chlorure de méthylène est choisi pour sa simplicité de mise en oeuvre ; le peracétate de t-butyle permet l'amorçage de la réaction et le carbonate de sodium assure la stabilité des hétérocycles (époxydes et oxiranes) susceptibles de se former ⁴. Après élimination des solvants, les produits formés sont isolés par chromatographie sur alumine neutre qui respecte les éventuels hétérocycles.

Peroxydes β -insaturés

Le peroxyde de t-butyle et de pinocarvyle, **1**, conduit au 2-(2,2-dichloroéthyl)-2,3-époxy-6,6-diméthylbicyclo(3.1.1)heptane, **5**, isolé avec un rendement de 50 % ; la seule impureté est le 2,3-époxy-2-éthyl-6,6-diméthylbicyclo(3.1.1)heptane, **6**. **5** provient de l'addition d'un radical $\cdot\text{CHCl}_2$ à l'insaturation du peroxyde, immédiatement suivie d'une $S_{\text{H}1}$ au sein du radical adduit tertiaire ; **6** est formé de manière identique à partir d'un radical $\cdot\text{CH}_3$ issu de l'amorceur (Figure 3). La stéréochimie de **5** et **6** est définie sans ambiguïté. La comparaison du spectre RMN ^{13}C du peroxyde initial avec ceux des cis- et trans-pinocarvéols ⁵ montre qu'il présente une structure trans, de même que l'hydroperoxyde précurseur ⁶. L'attaque de la liaison O-O par l'orbitale de l'atome de carbone radicalaire est donc préorientée.

Le rendement en époxyde **5** dépend de la composition du mélange mis en jeu. C'est avec les rapports molaires $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PA}/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 100/1/0,1/2$ qu'il est le meilleur (Tableau 1).

Tableau 1 - Décomposition du Peroxyde de t-Butyle et de Pinocarvyle, 1

a CH ₂ Cl ₂ /1/PA/Na ₂ CO ₃	b 5	b 6
20 - 1 - 0,5 - 0,4	61	10
50 - 1 - 0,5 - 1	76	6
100 - 1 - 0,5 - 2	83	4
100 - 1 - 0,1 - 2	83	4
100 - 1 - 0,5 - 0	0	-

a : rapports molaires

b : dosage CPG. Rdt % par rapport à 1

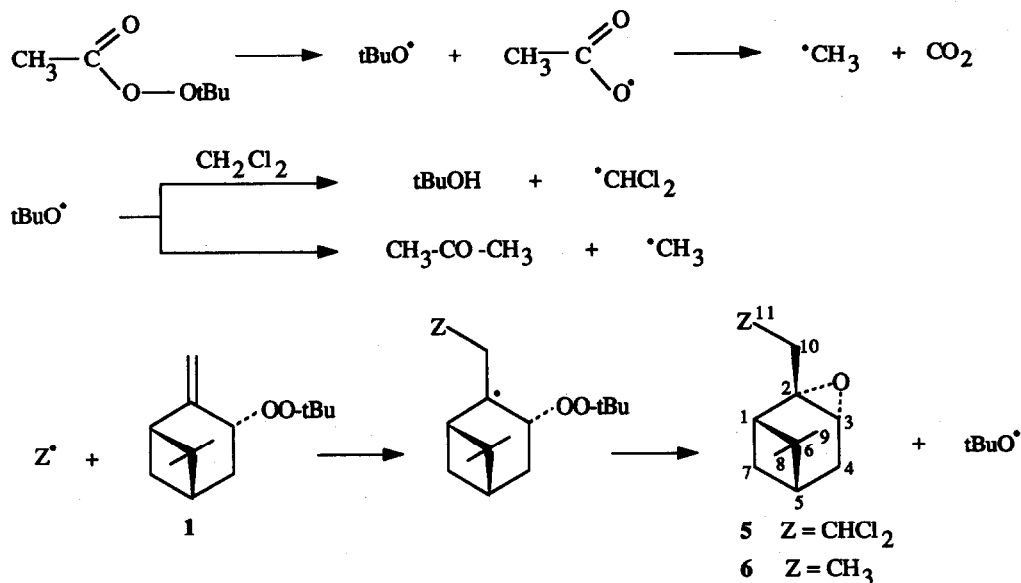


Figure 3

Du point de vue cinétique, ce résultat montre que la SHi, conduisant à un oxirane, est un processus plus rapide que la β -scission du cyclobutane du radical pinanyle. Une évaluation précise de k_3 n'est pas possible, k_β n'étant pas donnée dans la littérature. Seuls des modèles voisins du radical pinanyle ont été décrits (Figure 4) ^{7, 8}; par rapport au radical cyclobutylméthyle a, l'introduction de substituants sur le site radicalaire (b) n'a qu'une très faible influence ($k_b/k_a \sim 0,75$ à 60 °C), contrairement au cas où cette substitution a lieu sur le carbone 2 du cycle (c) ($k_c/k_a \sim 700$ à 60 °C)⁷. Les paramètres cinétiques ⁸ permettent de déterminer k_β des radicaux a, b et c à 110 °C: $3,8 \cdot 10^5$, $1,4 \cdot 10^5$ et $2,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ respectivement. Cette série de valeurs pourrait constituer une limite inférieure pour k_3 . Dans un travail précédent ¹, nous avons proposé $k_3 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ à 110 °C pour le radical 2-t-butylperoxy-1-(2,2,2-trichloroéthyl)éthyle. Cet ensemble de résultats n'est pas contradictoire, les radicaux comparés étant soumis à des effets stériques, électroniques et énergétiques différents.

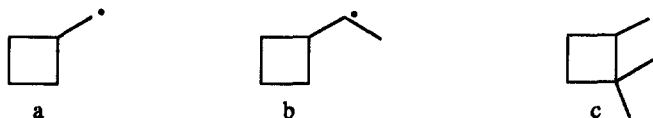


Figure 4

Une autre approche consisterait à se référer à la constante de vitesse du transfert d'hydrogène d'un thiol à un radical pinanyle. Malheureusement, à notre connaissance, les valeurs de la littérature concernent des radicaux différents et à des températures très éloignées de 110 °C. Nous avons tenté de décomposer le peroxyde dans le thioglycolate de méthyle, à 110 °C, dans des conditions de rapports molaires thiol/péroxyde/PA = 2/1/0,1 (soit une concentration molaire en thiol de 6 mol l⁻¹). On observe une dégradation du peroxyde: en effet, le milieu réactionnel se colore très rapidement et dans le mélange obtenu on ne trouve ni peroxyde de départ ni époxyde ou peroxyde adduit. Le thioglycolate de méthyle a alors été additionné au β -pinène. Il est connu qu'à température ambiante, il se forme exclusivement des adduits de structure pinanique⁹, alors qu'à reflux, seul l'isomère p-menthénique est observé¹⁰. Dans les conditions indiquées ci-dessus, un mélange d'adduits pinaniques et p-menthénique est obtenu dans les proportions voisines de 95/5. A 110 °C, on observe donc que la β -scission des radicaux pinanyle entre en compétition avec le transfert à partir d'un thiol dans le cas du β -pinène, alors que ce n'est pas le cas avec la SHI dans le cas du peroxyde 1.

Il apparaît donc que la SHI, conduisant à un époxyde, est encore plus rapide que le transfert d'hydrogène à partir d'un thiol, dans les conditions choisies.

Le peroxyde de *t*-butyle et de myrtényle, 2, pour sa part, réagit très mal puisqu'il est récupéré à 50 %. Les seuls produits isolés sont les 3-dichlorométhyl-2,10-époxy-pinane, 7, (10 %) et le myrténal, 8, (6 %) ; aucun autre composé n'a été identifié. 7 est formé selon un mécanisme analogue à celui précédemment décrit ; 8 provient probablement de l'arrachement d'un atome d'hydrogène allylique du peroxyde, suivi d'une β -scission de la liaison O-O (Figure 5). L'époxyde 7 est présent sous deux formes diastéréoisomères (70/30). On peut imaginer que, dans les deux cas, le groupe CHCl₂ est en trans par rapport au pont (l'attaque du radical initial se faisant préférentiellement à l'opposé de ce dernier) et l'oxygène du cycle époxyde d'un côté ou de l'autre (l'atome de carbone radicalaire attaquant la liaison O-O de manière stéréosélective).

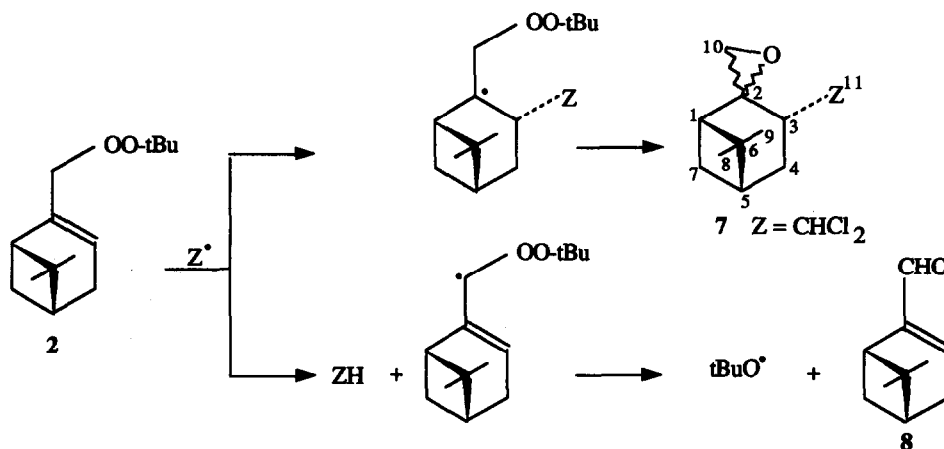


Figure 5

A partir du peroxyde 2, on note que l'étape d'addition est difficile et concurrencée par une attaque allylique ; c'est une caractéristique connue des cycles insaturés⁹. Le radical adduit conduit à la formation d'un époxyde de structure pinanique, confirmant les résultats obtenus avec le peroxyde 1, à savoir, une $S_{\text{H}}1$ plus rapide que la β -scission.

Péroxydes γ -insaturés

Le peroxyde de *t*-butyle et de pinocarvéylméthyle, 3, et le peroxyde de *t*-butyle et de nopyle, 4, sont décomposés dans les conditions habituelles. A partir de 3, qui a totalement réagi, on obtient le peroxyde de *t*-butyle et de [2-(2,2-dichloroéthyl)-5-isopropyl cyclohex-2-ényl] méthyle, 9, (35 %). 4 est récupéré à 53 %; le seul produit isolé est le peroxyde de *t*-butyle et de 2-(6-dichlorométhyl-4-isopropylcyclohex-1-ényl)éthyle, 10, (5 %). Dans les deux cas, il se forme une quantité importante de résidus ; par contre, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence d'oxétane de structure pinanique, analogue aux époxydes 5 et 7. La formation des peroxydes 9 et 10 met en jeu le mécanisme décrit dans la figure 6. Les deux peroxydes adduits 9 et 10 présentent une stéréochimie *trans*. La disposition des substituants de 9 est préfigurée dans le peroxyde initial 3, lui-même de structure *trans*, comme l'alcool précurseur¹¹. Dans le cas de 10, le radical $\cdot\text{CHCl}_2$ s'est fixé préférentiellement à l'opposé du pont du peroxyde 4, pour des raisons stériques, comme dans le cas de l'époxyde 7.

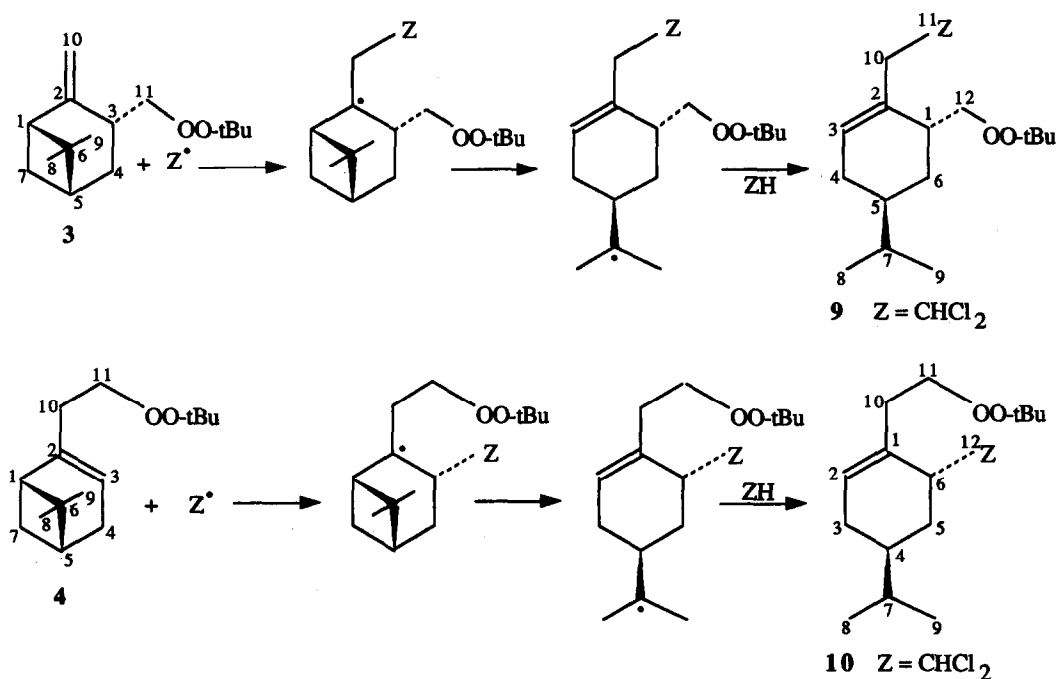


Figure 6

L'étape d'addition s'effectue comme avec les peroxydes β -insaturés : aisément si la double liaison est juxtacyclique, difficilement si elle est incluse dans le cycle. Mais le radical adduit tertiaire évolue

différemment : la $S_{\text{H}i}$ est trop lente pour être observée, et, cette fois, la β -scission l'emporte, conduisant au radical isomère *p*-menthényle qui arrachera ensuite un atome d'hydrogène au solvant.

Conclusion

La décomposition induite de peroxydes insaturés dérivés du pinane met en jeu des mécanismes qui dépendent de la taille du cycle susceptible de se former : s'il s'agit d'un époxyde, la $S_{\text{H}i}$ l'emporte sur la β -scission traditionnelle des radicaux pinanyles tertiaires ; s'il s'agit d'un oxétane, c'est l'inverse qui est observé. Ce résultat indique que les constantes de vitesse des réactions mises en jeu sont dans l'ordre $k_3 > k_{\beta} > k_4$. La réaction présente un intérêt synthétique dans un seul cas, et permet d'accéder avec de très bons rendements à des 2,3-époxy-pinanes fonctionnalisés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques utilisées

Les analyses en chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur un chromatographe DELSI DI 200 équipé d'une colonne CP SIL-5 CB (longueur 25 m, diamètre intérieur 0,32 mm, épaisseur du film 0,12 μm , ou longueur 15 m, diamètre intérieur 0,31 mm, épaisseur du film 0,17 μm). Les dosages ont été effectués par la méthode de l'étalon interne.

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 250 fonctionnant à 250 MHz et 62,9 MHz respectivement, en solution dans du chloroforme deutérié; les déplacements chimiques sont en ppm par rapport au tétraméthylsilane.

Les spectres de masse des composés peu stables ont été obtenus en ionisation chimique (NH_3) sur un appareil FISIONS VG-autospec, soit en introduction directe, soit par couplage CPG-SM. Pour les autres, ils ont été enregistrés en ionisation électronique sur un appareil VG MICROMASS 16F couplé avec un chromatographe en phase gazeuse.

Amorceurs et Matières Premières

L'hydroperoxyde de *t*-butyle est commercial et purifié avant utilisation. Le peracétate de *t*-butyle est synthétisé par réaction de l'hydroperoxyde de *t*-butyle avec le chlorure d'acétyle selon ¹².

Les peroxydes 1 et 2 sont déjà décrits ¹³. Les peroxydes 3 et 4 sont obtenus par alkylation de l'hydroperoxyde de *t*-butyle par les mésylates du trans-3-hydroxyméthyl- β -pinène¹¹ et du nopol, produit commercial, respectivement, selon ¹³. Ils sont purifiés par chromatographie sur silice.

Peroxyde de t-butyle et de [6,6-diméthyl -2-méthylène bicyclo(3.1.1)hept-3-yl] méthyle, 3. Rdt = 30 % (20 % de mésylate récupéré); $n_D^{20} = 1,4707$; SMIC (m/z) : 256 (MNH_4^+); RMN ^1H : 0,7 et 1,2 (3s, 15H, H-8,9 et tBu); 1,4-2,9 (m, 7H, H-1,3,4,5,7); 3,7-4,0 (m, 2H, H-11); 4,6-4,8 (m, 2H, H-10). RMN ^{13}C : 21,7 (C-9); 25,9(C-8); 26,5 (CMe₃); 28,2 et 28,7 (C-4 et 7); 33,3 (C-3); 40,4 (C-6); 40,7 (C-5); 52,1 (C-1); 79,8 (CMe₃); 83,2 (C-11); 109,3 (C-10); 152,9 (C-2).

Péroxyde de t-butyle et de 2-[6,6-diméthylbicyclo(3.1.1)hept-2-èn-2-yl] éthyle, 4. Rdt = 50 % ; $n_D^{20} = 1,4645$; SMIC (m/z) : 256 (MNH₄⁺) ; RMN ¹H : 0,75 1,16 et 1,2 (3s, 15H, H-8,9 et tBu) ; 1,9-2,4 (m, 8H, H-1,4,5,7,10) ; 3,85 (t, J = 6,6 Hz, 2H, H-11) ; 5,1-5,2 (m, 1H, H-3) . RMN ¹³C : 21,1 (C-9) ; 26,3 (C-8) ; 26,35 (CMe₃) ; 31,6 et 31,3 (C-4 et 7) ; 35,3 (C-10) ; 38,0 (C-6) ; 40,7 (C-5) ; 45,9 (C-1) ; 73,2 (C-11) ; 79,8 (CMe₃) ; 118 (C-3) ; 144,6 (C-2).

Décomposition induite des peroxydes

Une solution de 20 mmoles de peroxyde (1, 2, 3 ou 4) et 10 mmoles de peracétate de t-butyle dans 1 mole de chlorure de méthylène est versée dans un autoclave de 125 cm³. On ajoute 20 mmoles de carbonate de sodium anhydre et un barreau aimanté. L'autoclave est placé dans un bain thermostaté à 110 °C sur agitateur magnétique chauffant durant 12 h. Après refroidissement, la solution est filtrée, le solvant évaporé et le mélange réactionnel brut chromatographié sur une colonne d'alumine neutre désactivée avec 2,5 % d'eau. Les produits isolés sont identifiés à l'aide des techniques spectroscopiques habituelles. La connaissance des spectres ¹³C des dérivés du pinane⁵ a facilité la détermination des structures.

Pour les dosages, réalisés par chromatographie en phase gazeuse, les décompositions sont faites en ampoules, contenant un petit barreau aimanté, et placées dans un bain thermostaté sur un agitateur magnétique chauffant. Les quantités de CH₂Cl₂ utilisées sont alors de l'ordre de 30 mmoles; la composition des mélanges est indiquée dans le tableau 1.

Produits de réaction

2-(2,2-dichloroéthyl)-2,3-époxy-6,6-diméthylbicyclo(3.1.1)heptane, 5. $n_D^{20} = 1,5030$; SM (IE) m/z (%) : 234 (0,3) M⁺, 2 Cl ; 219 (40), 2 Cl ; 191 (24), 2 Cl ; 165 (19), 2 Cl ; 151 (27); 137 (17) ; 129 (70) ; 119 (29) ; 109 (34) ; 107 (37) ; 93 (52) ; 91 (33) ; 83 (28) ; 82 (90) ; 81 (67) ; 77 (32) ; 70 (21) ; 69 (63) ; 67 (96) ; 65 (30) ; 55 (66) ; 53 (33) ; 41 (100) . RMN ¹H : 0,9 et 1,2 (2s, 6H, H-8 et 9) ; 1,5-2 (m, 5H, H-4,5,7) ; 2,08 (t, J=5,7 Hz, 1H, H-1) ; 2,4 et 2,65 (ABX, JAB=15,3 Hz; JAX =5,2 Hz ; JBX=7,3 Hz, 2H, H-10) ; 3,15-3,25 (m, 1H, H-3) ; 5,68 (ABX, 1H, H-11) . RMN ¹³C : 20 (C-9) ; 25,5 (C-7) ; 26,6 (C-8) ; 27,3 (C-4) ; 39,5 (C-5) ; 40,4 (C-6) ; 43,6 (C-1) ; 48,8 (C-10) ; 55,6 (C-3) ; 60,2 (C-2) ; 69 (C-11).

2,3-époxy-2-éthyl-6,6-diméthylbicyclo(3.1.1)heptane, 6. Analogue à l'échantillon préparé pour référence. La réduction à l'aluminohydrure de lithium du mésylate de nopyle conduit au 2-éthyl-6,6-diméthylbicyclo(3.1.1)hept-2-ène. Ce dernier est époxydé en 6 par l'acide paranitroperbenzoïque (Rdt=70 %). Eb₃₀ =92 °C; $n_D^{20} = 1,4725$; SM (IE) m/z (%) : 166 (5) M⁺ ; 151 (33) ; 137 (16) ; 123 (43) ; 109 (39) ; 107 (23) ; 97 (80) ; 96 (30) ; 95 (38) ; 93 (17) ; 81 (100) ; 79 (25) ; 69 (81) ; 67 (78) ; 57 (59) ; 55 (55) ; 53 (25) ; 43 (37), 41 (89) . RMN ¹H : 0,7 ; 0,75 et 1,12 (1t, J=7,6 Hz, 2s, 9H, H-11, 8 et 9) ; 1,2-1,9 (m, 8H, autres H) ; 2,9-3,0 (m, 1H, H-3) . RMN ¹³C : 7,5 (C-11) ; 20,0 (C-9) ; 25,6 (C-7) ; 26,6 (C-8) ; 27,52 et 27,54 (C-4 et 10) ; 40,0 (C-5) ; 40,5 (C-6) ; 43,2 (C-1) ; 55,0 (C-3) ; 63,3 (C-2). Analyse centésimale pour C₁₁ H₁₈ O : exp.(th.) : C : 79,28 (79,46) ; H : 11,02 (10,91) ; O : 9,57 (9,62).

3-dichlorométhyl-2,10-époxy-pinane, 7 (mélange des 2 isomères 70/30).

isomère majoritaire. SMIC m/z : 252 (MNH₄⁺, 2 Cl) . RMN ¹H : 1,0 et 1,2 (2s, 6H, H-8 et 9) ; 1,25-2,4 (m, 6H, H-1,4,5,7) ; 2,4 et 2,9 (AB, JAB=3,55 Hz, 2H, H-10) ; 3-3,1 (m, 1H, H-3) ; 5,7 (d, J=2,6 Hz, 1H, H-11) . RMN ¹³C : 21,7 (C-9) ; 26,4 (C-8) ; 25,8 et 27,1 (C-4 et 7) ; 39,2 (C-6) ; 40,1 (C-5) ; 44,8 (C-3) ; 50,1 (C-1) ; 51,6 (C-10) ; 62,6 (C-2) ; 75,0 (C-11).

isomère minoritaire. SMIC m/z : 252 (MNH₄⁺, 2 Cl) . RMN ¹H : 0,9 et 1,2 (2s, 6H, H-8 et 9) ; 1,3-2,4 (m, 6H, H-1,4,5,7) ; 2,5 et 2,7 (AB, JAB=4,43 Hz, 2H, H-10) ; 3-3,1 (m, 1H, H-3) ; 5,7 (d, J=2,6 Hz, 1H, H-11) . RMN ¹³C : 21,5 (C-9) ; 26,2 (C-8) ; 25,5 et 26,3 (C-4 et 7) ; 40,0 (C-5) ; 43,3 (C-3) ; 48,8 (C-1) ; 54,1 (C-10) ; 61,0 (C-2) ; 74,1 (C-11).

Myrténal, 8 : produit commercial

Peroxyde de t-butyle et de [2(2,2-dichloroéthyl)-5-isopropyl cyclohex-2-ényl] méthyle, 9. SMIC m/z : 340 (MNH₄⁺, 2 Cl) . RMN ¹H : 0,86 et 0,87 (2d, J=6,6 Hz, 6H, H-8 et 9) ; 1,1 (s, 9H, tBu) ; 1,2-2,6 (m, 7H, H-1,4,5,6,7) ; 2,7-3,2 (m, 2H, H-10) ; 3,8-4 (m, 2H, H-12) ; 5,6-5,7 (m, 1H, H-3) ; 5,8-5,9 (m, 1H, H-11) . RMN ¹³C : 19,7 et 20 (C-8 et 9) ; 26,4 (CMe₃) ; 29,1 et 29,3 (C-4 et 6) ; 32,2 (C-7) ; 35,1 et 35,6 (C-1 et 5) ; 49,8 (C-10) ; 72,3 (C-11) ; 77,8 (C-12) ; 80,3 (CMe₃) ; 129,5 (C-3) ; 132,5 (C-2).

Peroxyde de t-butyle et de 2-(6-dichlorométhyl-4-isopropyl) cyclohex-1-ényl) éthyle, 10. SMIC m/z : 340 (MNH₄⁺, 2 Cl) . RMN ¹H : 0,87 et 0,9 (2d, J=7 Hz, 6H, H-8 et 9) ; 1,2(s, 9H, tBu) ; 1,25-2,5 (m, 8H, autres H) ; 2,8-2,9 (m, 1H, H-2) ; 3,8-4,1 (m, 2H, H-12) ; 5,5-5,7 (m, 1H, H-6) ; 6,14 (d, J=4 Hz, 1H, H-10) . RMN ¹³C : 20,12 et 20,15 (C-8 et 9) ; 26,3 (CMe₃) ; 27 et 29 (C-3 et 5) ; 33,6 (C-10) ; 31,2 (C-7) ; 35,8 (C-4) ; 46,5 (C-6) ; 74,5 (C-11) ; 76,5(C-12) ; 80,1 (CMe₃) ; 128,6 (C-2) ; 132,5 (C-1).

REFERENCES

1. Bourgeois, M.J. ; Maillard, B. ; Montaudon, E., *Tetrahedron*, **1986**, 42, 5309-5320.
2. Dupont, G. ; Dulou, R., Clément, G., *Bull. Soc. Chim. France*, **1950**, 1056-1057.
Olroyd, D.M. ; Fisher, G.S. ; Goldblatt, L.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 2407-2410.
3. Bordwell, F.G. ; Hewett, W.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 3493-3496.
4. Montaudon, E. ; Kappes, R. ; Lemée, L. ; Campagnole, M. ; Bourgeois, M.J., *Bull. Soc. Chim. France*, **1994**, 253-261.
5. Coxon, J.M. ; Hydes, G.J., Steel, P.J. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1984**, 1351-1355.
6. Schenck, G.O., Eggert, H.; Denk, W, *Ann.* **1953**, 584, 177-198.
7. Beckwith, A.L.J.. ; Moad, G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1980**, 1083-1092.
8. Maillard, B. ; Walton, J.C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1985**, 443-450.
9. Claisse, J.A. ; Davies, D.I., Parfitt, L.T. , *J. Chem Soc.* **1970**, 258-262.
10. Gaiffe, A. ; Castanet, J., *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1970**, 271, 1012-1014.
11. Kapuscinski, J., *Roczniki Chem.* **1966**, 40, 331 (C.A. 65. : 751 g)
12. Bartlett, P.D., Hiatt, R.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1398-1405.
13. Bourgeois, M.J. ; Montaudon, E. ; Maillard, B., *Tetrahedron*, **1993**, 49, 2477-2484.

(Received in Belgium 27 December 1993; accepted 9 May 1994)