

Additions d'hétérocycles oxygénés aux allènes

E. Montaudon, J. Thépéenier et R. Lalande

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie,
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex, France
reçu le 7 Février 1978

L'addition radicalaire du tétrahydrofurane et du tétrahydropyranne à divers carbures alléniques conduit en particulier à des monoadduits. Une substitution croissante sur le système allénique entraîne un enrichissement relatif en adduit issu de l'attaque centrale (pouvant aller de moins de 1% avec le propadiène à plus de 99% avec le diméthyl-2,4 pentadiène-2,3) et une diminution de la quantité de monoadduits isolés consécutive à une augmentation de la quantité de résidus formés.

J. Heterocyclic Chem., 16, 105 (1979).

Si le propadiène est un modèle particulièrement étudié, du point de vue de sa réactivité vis-à-vis de l'addition radicalaire, il n'en est pas de même des carbures alléniques diversement substitués. Pour ceux-ci, les études, moins nombreuses, concernent essentiellement des substrats tels que les thiols (1) (2), l'hydrure de triméthylétain (3) (2), l'hypochlorite de tertiobutyle (4) (5), les iodures de sulfonyle (6) (7), les halogénométhanes (7), le *N*-bromo-succinimide (8), le bromure d'hydrogène (9), les halogénohydrures organogermaniques (10) (2), le dichlorure d'iодobenzène (11), le tétraméthylsilane (2).

L'analyse des résultats des différents auteurs montre que: la nature du radical attaquant semble n'avoir, comme avec le propadiène, que très peu d'influence sur la position de l'attaque initiale; la préférence accrue pour l'attaque centrale (selectivité de 100% à partir d'un dialkyl-allène) quand la substitution de l'allène augmente, est la règle générale (exception: les halogénométhanes). Elle s'explique par les influences stériques et électroniques des substituants: les effets stériques font décroître la vitesse d'attaque terminale (attaque T), tandis que les effets polaires favorisent l'attaque centrale (attaque C) en stabilisant les radicaux secondaires ou tertiaires formés (3); les halogénométhanes ont un comportement particulier, comme dans le cas du propadiène (12) (13). Le tableau 1 en rend compte.

Les radicaux méthyle et trifluorométhyle semblent extrêmement sélectifs et attaquent les positions T même quand la substitution de l'allène augmente. Le radical trichlorométhyle est apparemment moins sélectif. Déjà dans le cas du propadiène, les radicaux méthyle et trihalogénométhyle se distinguaient des autres, puisqu'ils étaient les seuls à donner une attaque 100% T.

Nous avons voulu voir si ce comportement est propre aux halogénométhanes ou s'il est imputable à tous les substrats susceptibles d'amener la création d'une liaison C-C. C'est pourquoi, nous avons étudié l'addition radicalaire du tétrahydrofurane et du tétrahydropyranne, en présence de peroxyde de ditertiobutyle, à différents carbures alléniques. Après avoir utilisé le propadiène comme modèle (14), nous nous sommes intéressés à l'hexadiène-1,2 (1) (15), au méthyl-3 butadiène-1,2 (2), au pentadiène-2,3 (3) et au diméthyl-2,4 pentadiène-2,3 (4).

Résultats.

Seuls les monoadduits ont été séparés à partir des mélanges réactionnels, les diadduits et/ou déhydrodimères n'ayant pu être isolés. Le schéma 1 montre que le nombre d'alcényl-hétérocycles susceptibles de se former est important, puisque: l'hétérocycle peut donner naissance à deux types de radicaux par arrachement d'un hydrogène en α

Tableau 1

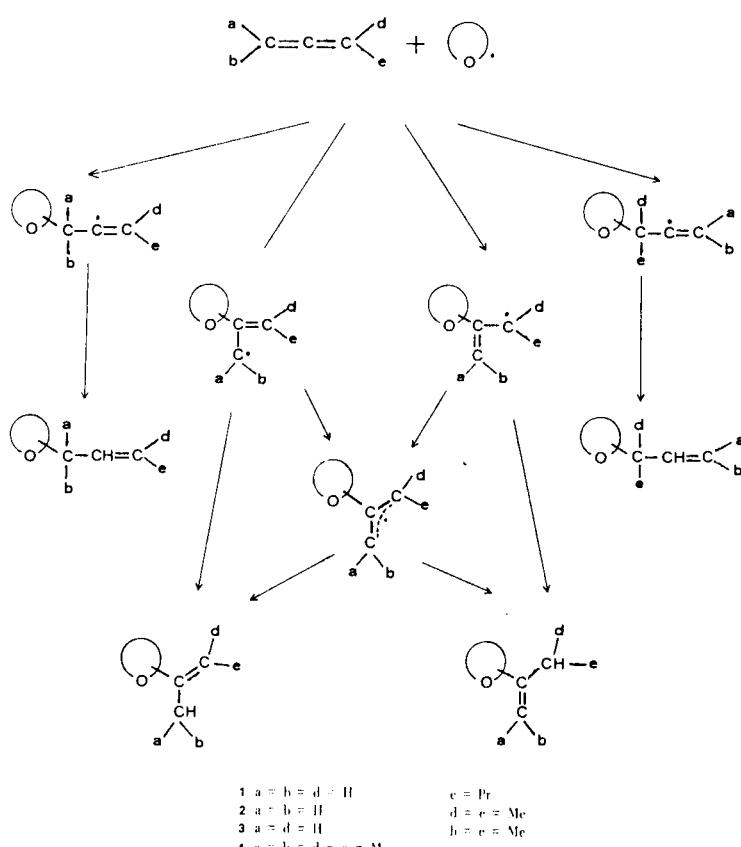
Allène	CX_3Y	Radical	Attaquant	Attaque C%	Attaque T%
$CH_2=C=CH_2$	CH_3I	$CH_3\cdot$		0	100
$CH_2=C=CH_2$	CF_3I	$CF_3\cdot$		0	100
$CH_2=C=CH_2$	CCl_3Br	$CCl_3\cdot$		0	100
$CH_3CH=C=CHCH_3$	CH_3I	$CH_3\cdot$		0	100
$CH_3CH=C=CHCH_3$	CF_3I	$CF_3\cdot$		0	100
$CH_3CH=C=CHCH_3$	CCl_3Br	$CCl_3\cdot$		41	59
$(CH_3)_2C=C=CHCH_3$	CH_3I	$CH_3\cdot$		0	100
$(CH_3)_2C=C=CHCH_3$	CCl_3Br	$CCl_3\cdot$		100	$\left\{ \begin{array}{l} 72 \text{ sur } C_1 \text{ (a)} \\ 28 \text{ sur } C_3 \text{ (a)} \end{array} \right.$
Cyclononadiène	CCl_3Br	$CCl_3\cdot$		100	0

(a) Dans les systèmes alléniques substitués, nous désignerons par l'indice: 1 le carbone terminal le moins encombré, 2 le carbone central, 3 le carbone terminal le plus encombré.

0022-152X/79/010105-08\$02.25

© HeteroCorporation

Schéma 1



(tétrahydropyranne, tétrahydrofurane) et en β (tétrahydronyanne) de l'oxygène (15) (16); l'attaque du radical initial peut avoir lieu sur une position T (2 possibilités pour les allènes dissymétriques) ou sur la position C; dans le cas de l'attaque C, l'étape de transfert peut se faire sur l'un des deux pôles du radical allylique formé (cas des allènes dissymétriques), si l'on admet, comme la plupart des auteurs, que le radical alkyle initialement créé acquiert très rapidement une structure allylique par rotation rapide autour de la liaison -C-C; la configuration du monoadduit peut être dans certains

cas de type Z ou E.

Signalons que nous ne nous sommes intéressés qu'aux deux premiers points. En effet, d'une part, le problème de transfert après attaque C ne concerne qu'une faible proportion de monoadduits, d'autre part les méthodes spectroscopiques ne permettent pas de déterminer simplement la configuration des alcènes formés.

Les tableaux 2, 3, 4 et 5 rassemblent les monoadduits isolés à partir de 1, 2, 3 et 4. Chaque composé est représenté par un nombre à deux chiffres suivis de deux indices: le chiffre des dizaines rappelle le numéro attribué

Tableau 2

Hexadiène-1,2 (1)

	<chem>O=C1CCCC1=CH2</chem>	<chem>O=C1CCCC1=CH2</chem>	<chem>O=C1CCCC1=CH2</chem>	<chem>O=C1CCCC1=CH2</chem>
THF	11 fα	90%	12 fα	4%
THP	11 pα	74%	12 pα	3%
	11 pβ	18%	12 pβ (a)	...
				13 fα
				6%
				13 pα
				5%
				13 pβ (a)
				...

(a) Etant donné les proportions relatives de **11 p α** et **11 p β** et les quantités de **12 p α** et **13 p α** , il est vraisemblable que les adduits **12 p β** et **13 p β** sont absents du mélange ou présents à l'état de traces.

Tableau 3

Méthyl-3 butadiène-1,2 (2)						
				et/ou		
THF	21 f α	93%	22 f α	5%	23 f α	2%
THP	21 p α	77%	22 p α	< 1%	23 p α	< 1%
	21 p β	22%	22 p β	-	23 p β	-

Tableau 4

Pentadiène-2,3 (3)						
THF	31 f α (a)	85-90%	32 f α (a)	10-15%		
THP	31 p α (a) majoritaires	75%	32 p α (a) minoritaires		31 p β (a)	25% > 99%

(a) Les proportions relatives des produits d'attaque sur C₁ et sur C₂ n'ont pu être déterminées avec précision, en raison des faibles différences de temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse. L'étude du mélange hydrogéné n'apporte pas de renseignement, chaque couple 31-32 donnant deux dérivés saturés indiscernables en chromatographie en phase gazeuse.

Tableau 5

Diméthyl-2,4 pentadiène-2,3 (4)						
THF	41 f α	25%	42 f α	75%		
THP	41 p α (a) traces		42 p α (a) > 99%		41 p β	

(a) Les proportions relatives d'attaque en α et en β de l'hétérocycle n'ont pu être déterminées dans ce cas, en raison des faibles quantités de produits obtenus; par ailleurs, la synthèse des β -alcényl- ou β -alkyl tétrahydropyranns de référence n'a pu être réalisée.

à l'allène de départ; le chiffre des unités indique la position de l'attaque sur l'allène (cf. note tableau 1); le premier indice (f ou p) indique la nature de l'hétérocycle additionné (tétrahydrofurane ou tétrahydropyranne); le deuxième indice (α ou β) indique la structure du radical hétérocyclique initialement formé.

L'identification des monoadduits mis en évidence a été faite, soit directement par étude spectroscopique des produits isolés par chromatographie en phase gazeuse (11 f α , 21 f α , 31 f α) ou par comparaison avec des échantillons préparés pour référence (32 f α), soit après passage aux dérivés saturés et comparaison avec des échantillons de référence (17). Les dosages ont été

réalisés, soit par chromatographie en phase gazeuse sur plusieurs colonnes, soit par rmn des fractions hydrogénées.

Le tableau 6 récapitule les résultats obtenus au cours de ces additions, concernant les proportions relatives d'attaque sur les trois carbones du système allénique d'une part, et les proportions relatives d'attaque en α et en β de l'hétérocycle d'autre part.

Interprétation des résultats.

Dans la plupart des travaux déjà cités, la transformation du carbure allénique en monoadduit est incomplète; les auteurs tirent cependant des conclusions sur l'orientation de l'addition, tout en négligeant la nature et souvent même la présence des résidus.

Tableau 6

Allène		Rdt (%) /allène	m résidu m monoadd	Attaque sur les carbones			Att. en α / Att. en β %
				1 (T) %	2 (C) %	3 (T) %	
$\text{CH}_2=\overset{2}{\text{C}}=\text{CH}_2$ (a)	THF	27		>99	<1		--
	THP	16		>99	<1		75/25
$\text{C}_3\text{H}_7-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{2}{\text{C}}=\overset{1}{\text{CH}}_2$	THF	30	1,0	90	4	6	--
	THP	15	2,5	92	3	5	82/18
$(\text{CH}_3)_2\overset{3}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}=\overset{1}{\text{CH}}_2$	THF	20	1,9	93	5	2	--
	THP	13	3,0	99	traces	traces	78/22
$\text{CH}_3-\overset{1}{\text{CH}}=\overset{2}{\text{C}}=\overset{1}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	THF	21	1,7	~85-90	~10-15		--
	THP	15	2,2	Major.	Minor.		75/25
$(\text{CH}_3)_2\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}=\overset{1}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	THF	9	5	~25	~75		--
	THP	5	9	<1	>99		?

(a) Nous ne tenons compte ici, dans le cas de l'addition au propadiène, que des monoadduits. Des résultats plus complets ont déjà été publiés à partir du tétrahydrofurane (14) (18).

Nous avons déterminé, à partir des fractions de monoaddition, les proportions respectives d'attaque centrale et terminale, mais ces résultats doivent être interprétés avec une grande prudence, le rendement en produit d'addition étant généralement inférieur à 30%.

L'examen du tableau 6 montre que les résultats sont variables en fonction, de la nature de l'hétérocycle d'une part, de la nature du carbure allénique d'autre part.

Influence de la nature de l'hétérocycle oxygéné.

Le tétrahydrofurane semble plus réactif que le tétrahydropyrane, puisque pour un même carbure allénique, il conduit toujours à une proportion de monoadduits plus importante.

Le tétrahydropyrane paraît légèrement plus sélectif que le tétrahydrofurane, peut-être pour des raisons de volume (7). Il est plus sensible à la gêne stérique apportée par la présence de groupes alkyle sur le carbure allénique. Les écarts de proportions sont davantage creusés qu'avec le tétrahydrofurane (cas du diméthyl-2,4 pentadiène-2,3 en particulier).

Alors que le tétrahydrofurane ne fournit qu'un type de radical, le tétrahydropyrane en donne deux, par arrachement d'un hydrogène en α ou en β de l'oxygène, dans des proportions voisines de celles déjà signalées (80/20).

Influence de la nature du carbure allénique.

Le tableau 6 montre que le diméthyl-2,4 pentadiène-2,3 se comporte très différemment des autres carbures. On note d'une manière générale qu'une substitution croissante

sur le système allénique amène une diminution de la quantité de monoadduits isolés avec une augmentation de la quantité de résidus formés, et un enrichissement relatif en isomère issu de l'attaque C (moins de 1% avec le propadiène, plus de 99% avec le diméthyl-2,4 pentadiène-2,3 dans le cas du tétrahydropyrane).

Le net enrichissement relatif en produit d'attaque C dans le cas d'un carbure tétrasubstitué pourrait s'expliquer par la structure du radical intermédiaire. La majorité des auteurs ont toujours admis que le radical initialement formé par attaque C se transforme très rapidement en un radical allylique plan; ceci a été montré de manière nette par Caserio (7) pour les radicaux issus du pentadiène-2,3 et du méthyl-2 pentadiène-2,3: Récemment, Kochi a montré par rpe (2), et avec confirmation par le calcul sur un modèle voisin, que les radicaux analogues issus du diméthyl-2,4 pentadiène-2,3 ne sont pas plans, en raison de l'encombrement apporté par les quatre groupes méthyle. Cet aspect peut expliquer nos résultats.

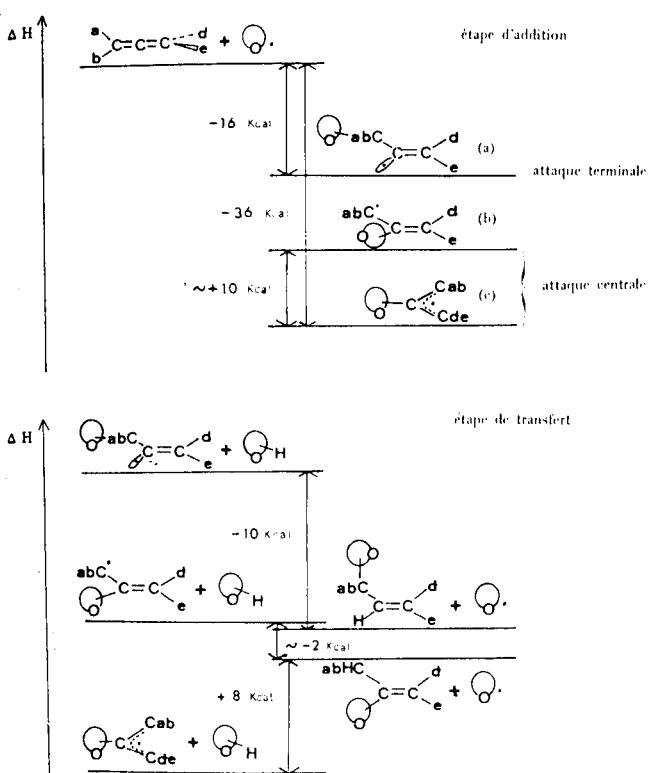
Dans une précédente publication (14), nous avions évalué, à partir du propadiène, les variations d'enthalpie des étapes d'addition ou de transfert suivant que l'attaque est T ou C, en fonction des valeurs des énergies de liaison (19) (20). Les étapes d'addition sont exothermiques dans les deux cas: (-16 et -36 kcal. respectivement); par contre, si l'étape de transfert est exothermique après une attaque T (-10 kcal.), elle devient endothermique après une attaque C (+ 8 kcal.) (schéma 2).

Ces valeurs déterminées dans le cas où $a = b = d = e = H$, sont probablement légèrement modifiées lorsque l'allène

est substitué, mais nous pensons que ce modèle demeure valable, sauf pour la réaction d'attaque centrale sur le diméthyl-2,4 pentadiène-2,3. Dans ce cas, le radical alkyle intermédiaire issu de l'addition C est de 10 à 12 kcal. moins stable que le radical allylique plan (7) (21), et dans ces conditions l'étape de transfert devient faiblement exothermique ou thermoneutre (schéma 2).

Ces bilans pourraient expliquer l'enrichissement relatif en monoadduit C, surtout dans le cas du diméthyl-2,4 pentadiène-2,3. Thermodynamiquement, les deux étapes de l'attaque T sont aisées. Pour l'attaque C, si la première étape est toujours facile, la seconde est liée à la structure de l'intermédiaire, et n'est facile qu'à condition que ce dernier ne soit pas plan: dans le cas du propadiène (14) nous avons montré que ces intermédiaires, plans, ne

Schéma 2



(a) Les études bibliographiques permettent de supposer une structure courbe pour le radical vinylique. (b) Les radicaux de ce type pour $a = b = c = d = e = \text{Me}$ ne sont pas plans (2). (c) Ce radical a une structure allylique plane pour $a = b = d = e = \text{H}$. Il en est de même pour $a = d = \text{Me}$, $b = e = \text{H}$, et pour $a = b = d = \text{Me}$, $e = \text{H}$ (7).

pouvant transférer, donnent lieu à une importante réaction de couplage.

La faible quantité (tétrahydrofurane), voire l'absence (tétrahydropyranne), de monoadduits T à partir du diméthyl-2,4 pentadiène-2,3 peut aussi s'expliquer: l'augmentation de l'encombrement du carbure allénique rend plus difficile l'étape d'addition dans les deux cas; cependant, pour un même encombrement, l'approche du carbone central, plus dégagé, par une molécule de substrat semble plus facile que l'approche d'un carbone terminal.

Tableau 7

Substrat	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
EtSH	87,2	51,8	0	0	0	0
Me_3SnI	85	14	0	0	0	0
RSO_2I	10 à 60	0	0	0	0	0
THF	99	96	95	~85,90	99	majoritaire
THP	99	97	99	~25	<1	

La diminution de la proportion de monoadduits et l'augmentation de la quantité des résidus en fonction de l'augmentation de la substitution de l'allène peut également être expliquée: l'étape d'addition devient de plus en plus difficile, à tel point que dans le cas particulier du diméthyl-2,4 pentadiène-2,3, on observe un important couplage des radicaux hétérocycliques initialement formés (en effet, de très grandes proportions de bitétrahydrofurannyle et bitétrahydropyrannyle sont mises en évidence); Kochi (2) signale également que les radicaux méthyle ou tertio-butoxyle ne se fixent pas sur le diméthyl-2,4 pentadiène-2,3 mais réagissent plutôt par arrachement d'un atome d'hydrogène sur un des groupes méthyle. L'approche des radicaux T ou C intermédiairement formés, par une molécule de substrat, n'étant pas facile pour un allène encombré, on peut penser que ces radicaux dupliquent aisément, accroissant ainsi la quantité de résidus.

Les résultats de la littérature (tableau 7) montrent que la proportion d'attaque terminale diminue très rapidement lorsque la substitution de l'allène augmente. Au cours des rares études effectuées sur les allènes tétrasubstitués, les auteurs n'observent aucun adduit (11), ou ne signalent que le dérivé d'attaque C, formé avec un excellent rendement, tout en exprimant une incertitude quant à la présence de l'isomère d'attaque T (9).

Dans notre cas, nous observons également une variation de la proportion d'attaque terminale avec la substitution de l'allène, mais beaucoup moins sensible. De plus, les radicaux hétérocycliques ne sont pas aussi sélectifs que ceux déjà étudiés, car nous n'observons jamais une attaque 100% T ou 100% C.

Enfin, la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus à partir des halogénométhanes (tableau 1) fait ressortir deux constatations: une sélectivité moindre des radicaux hétérocycliques par rapport aux radicaux méthyle et trifluorométhyle pour lesquels l'attaque est toujours 100% T; une meilleure analogie avec le radical trichlorométhyle pour lequel la position d'attaque varie avec la substitution de l'allène.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matières premières.

A l'exception du diméthyl-2,4 pentadiène-2,3, produit commercial, les allènes utilisés ont été préparés.

Tableau 8

Allène	Hexadiène-1,2		Méthyl-3 butadiène-1,2		Pentadiène-2,3		Diméthyl-2,4 pentadiène-2,3	
Hétérocycle	THF	THP	THF	THP	THF	THP	THF	THP
Rdt % en monoadduit	30	15	20	13	21	15	11	7
E _b °/25 mm Hg	90	105	80	90-95	75-80	85	80-85	105-110
Pds (g)	4,9	2,6	2,8	2	3	2,3	1,5	<1
Résidu (g)	5	6,5	5	6	3,5	5	7,5	9

L'hexadiène-1,2 (1).

Ce composé a été synthétisé par déshalogénéation du dibromo-2,3 hexène-1, suivant la méthode décrite par Bouis (22).

Le méthyl-3 butadiène-1,2 (2).

Ce composé a été synthétisé par réduction du chloro-3 méthyl-3 butyne-1 par l'aluminohydure de lithium (23).

Le pentadiène-2,3 (3).

Ce composé a été synthétisé à partir du gemdibromo-1,1 diméthyl-2,3 cyclopropane, par la méthode de Skattebol (24) (25).

Additions radicalaires.

Les réactions sont effectuées sur 0,1 mole d'allène. L'hétérocycle, l'allène et le peroxyde de tertiotiobutyle (rapport molaire 20/1/0,4) sont chauffés dans un autoclave pendant 4 heures à 160°. Après élimination des produits n'ayant pas réagi, les monoadduits sont distillés et chromatographiés; des fractions plus lourdes n'ont pu être isolées.

Le tableau 8 rassemble les caractéristiques des fractions de monoaddition.

Monoadduits.

1. Hexadiène-1,2 (1).

La chromatographie en phase gazeuse montre que chaque pic est dédoublé en deux pics d'égale intensité, suggérant la présence d'isomères Z et E.

Le spectre rmn des fractions d'addition (tétrahydrofurane, tétrahydropyranne) montre que le produit majoritaire est 11 α ; cependant des signaux de faible intensité vers 5 ppm, caractéristiques des protons =CH₂, révèlent la présence de petites quantités de 13 α et/ou 12 α .

De plus, dans le spectre rmn du mélange obtenu à partir du tétrahydropyranne, un léger excès dans l'intégration au niveau des protons voisins de l'oxygène indique la présence de 11 p β à côté de 11 p α .

Le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse montre que les masses de tous les produits correspondent à celles de monoadduits.

(Hexène-2 yl)-2 tétrahydrofurane (11 f α).

Ce composé a été isolé par chromatographie en phase gazeuse: rmn (tétrachlorure de carbone) 6 ppm: 5,37 (massif, 2H, CH=CH), 3,75 (massif, 3H, CHOCH₂); ir cm⁻¹: 1660 (C=C, très faible), 1070 (COC, forte), 970 (=CH, moyenne), 700 (=CH, très faible).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₈O: C, 77,87; H, 11,76. Trouvé: C, 77,31; H, 11,86.

2. Méthyl-3 butadiène-1,2 (2).

Sur les mélanges constitués de différents monoadduits (couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse), la chromatographie en phase gazeuse montre la présence

d'un produit nettement majoritaire. La rmn confirme ce fait, indiquant qu'il s'agit essentiellement de **21 f α** d'une part, et de **21 p α** accompagné de traces de **21 p β** d'autre part.

(Méthyl-3 butène-2 yl)-2 tétrahydrofurane (**21 f α**).

Ce composé a été isolé par chromatographie en phase gazeuse: rmn (tétrachlorure de carbone) δ ppm: 5,1 (massif, 1H, CH=), 3,7 (massif, 3H, CHOCH₂), 1,7 (singulet, 3H, CH₃C=), 1,6 (singulet, 3H, CH₃C=); ir: les bandes caractéristiques sont trop faibles pour pouvoir être attribuées.

Anal. Calculé pour C₉H₁₆O: C, 77,09; H, 11,50. Trouvé: C, 76,72; H, 11,59.

3. Pentadiène-2,3 (**3**).

Le couplage chromatographique en phase gazeuse-spectrométrie de masse montre la présence de plusieurs dérivés de même masse. Dans le cas du tétrahydrofurane, la chromatographie en phase gazeuse permet de séparer le produit majoritaire (qui donne naissance à deux pics d'égale intensité, suggérant la présence des isomères Z et E, dans les proportions 50/50); l'étude spectroscopique montre qu'il s'agit de **31 f α** . Le deuxième dérivé n'a pu être isolé dans ces conditions, mais a été identifié à **32 f α** par comparaison de son temps de rétention et son spectre de masse avec un échantillon préparé pour référence.

(Méthyl-1 butène-2 yl)-2 tétrahydrofurane (**31 f α**).

Ce composé a été isolé par chromatographie en phase gazeuse: rmn (tétrachlorure de carbone) δ ppm: 5,3 (massif, 2H, CH=CH), 3,7 (massif, 3H, CHOCH₂), 1,65 (doublet, 3H, CH₃C=), 0,96 (doublet, J = 7 Hz, 3H, CH₃CH); ir cm⁻¹: 1070 (COC, forte), 970 (=CH, moyenne), 700 (=CH, faible).

Anal. Calculé pour C₉H₁₆O: C, 77,09; H, 11,50. Trouvé: C, 76,59; H, 11,38.

(Ethyl-1 propène-1 yl)-2 tétrahydrofurane (**32 f α**).

Le composé de référence a été synthétisé par deshydratation de l'(hydroxy-1 éthyl-1 propyl)-2 tétrahydrofurane lui-même préparé selon (26). Dans un Grignard de 500 cm³, équipé d'une ampoule à brome et d'un appareil à distiller, on place 500 mg de sulfate acide de potassium en poudre fine et on chauffe à 200°. On ajoute alors par l'ampoule à brome 5 g de l'alcool précédent, goutte à goutte, de telle façon que l'alcène et l'eau distillent en même temps. Le mélange obtenu est repris à l'éther et séché sur sulfate de magnésium. L'éther est éliminé et le carbure **32 f α** distillé: rdt = 40%, Eb = 125-130°; rmn (tétrachlorure de carbone) δ ppm: 5,4 (massif, 1H, CH=), 3,85 (massif, 3H, CHOCH₂), 1,65 (doublet, J = 7 Hz, 3H, CH₃C=), 0,95 (triplet, 3H, CH₃CH₂); ir: les bandes caractéristiques sont trop faibles pour pouvoir être attribuées.

Anal. Calculé pour C₉H₁₆O: C, 77,09; H, 11,50. Trouvé: C, 76,81; H, 11,58.

4. Diméthyl-2,4 pentadiène-2,3 (**4**).

Le mélange n'a pu être étudié directement, en raison des faibles quantités de produits, souillés de di tétrahydrofurannyle ou di tétrahydropyrannyle. Sur le spectre rmn, on constate l'absence (tétrahydropyranne) ou la faible intensité (tétrahydrofurane) de signaux correspondants aux protons éthyleniques donc aux produits **4**.

Monoadduits saturés.

Le monoadduit (0,05 mole) en solution dans 50 cm³ d'acétate d'éthyle est hydrogéné en présence de nickel de Raney, à température ambiante et à la pression atmosphérique. Lorsque la solution n'absorbe plus d'hydrogène (quantité théorique), on extrait les produits saturés de la manière habituelle.

Les constituants de chaque mélange saturé sont comparés aux références (17), par le temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse (5% carbowax 20 M, 10% SE 52) et le spectre de masse (obtenu par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse pour le mélange).

Tous les alkyl-2 tétrahydrofurannes et -pyrannes susceptibles de se former ont été préparés (17), sauf le (méthyl-1 isobutyl-1)-2 tétrahydropyranne et le (diméthyl-1,1 propyl-1)-2 tétrahydropyranne, homologues saturés de **22 p α** et **23 p α** . Parmi les alkyl-3 tétrahydropyrannes, nous avons synthétisé l'(éthyl-1 propyl-1)-3 tétrahydropyranne et tous les dérivés correspondant aux alcènes issus d'une addition sur le carbone 1 de l'allène, à l'exclusion de l'homologue de **41 p β** (17).

Les dosages sont effectués à partir des mélanges saturés. La surface des pics est déterminée puis corrigée par les coefficients de réponse de l'appareil pour les différents constituants. (Dans le cas du pentadiène-2,3 seulement, ce dosage s'effectue directement sur le monoadduit, le mélange saturé étant inexploitable).

Dans le cas du tétrahydropyranne, pour les allènes **1**, **2** et **3**, la détermination des proportions relatives des produits issus des attaques en α et en β est confirmée par rmn des mélanges saturés, grâce à la courbe d'intégration.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) T. L. Jacobs et G. E. Illingworth Jr., *J. Org. Chem.*, 28, 2692 (1963).
- (2) W. H. Davis, Jr. et J. K. Kochi, *Tetrahedron Letters*, 1761 (1976).
- (3) H. G. Kuivila, W. Rahman et R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2835 (1965).
- (4) M. L. Poutsma, *Tetrahedron Letters*, 2925 (1969).
- (5) L. R. Byrd et M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5422 (1970).
- (6) W. E. Truce et G. C. Wolf, *Chem. Commun.*, 150 (1969); W. E. Truce, D. L. Heuring et G. C. Wolf, *J. Org. Chem.*, 39, 238 (1974).
- (7) L. R. Byrd et M. C. Caserio, *ibid.*, 37, 3881 (1972).
- (8) M. Bertrand et R. Maurin, *C. R. Acad. Sci.*, 257, 1107 (1963).
- (9) R. Y. Tien et P. I. Abell, *J. Org. Chem.*, 35, 956 (1970).
- (10) M. Massol, Y. Cabadi et J. Satge, *Bull. Soc. Chim. France*, 3235 (1971).
- (11) M. C. Lasne et A. Thuillier, *ibid.*, 249 (1974).
- (12) H. G. Meunier et P. I. Abell, *J. Phys. Chem.*, 71, 1430 (1967); R. N. Haszeldine, K. Leedham et B. R. Steele, *J. Chem. Soc.*, 2040 (1954).
- (13) E. I. Heiba, *J. Org. Chem.*, 31, 776 (1966); K. Griesbaum, A. A. Oswald, E. R. Quiram et W. Naegele, *ibid.*, 28, 1952 (1963); H. J. Vander Ploeg, J. Knotnerus et A. F. Bickel, *Rec. Trav. Chim.*, 81, 775 (1962).
- (14) E. Montaudon, J. Thépénier et R. Lalande, *Tetrahedron*, 34, 897 (1978).
- (15) E. Montaudon, J. Thépénier et R. Lalande, *C. R. Acad. Sci.*, 280, 1223 (1975).
- (16) E. Montaudon et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. France*, 2635 (1974).
- (17) E. Montaudon, J. Thépénier et R. Lalande, *J. Heterocyclic Chem.*, 16, 113 (1979).
- (18) E. Montaudon, J. Thépénier et R. Lalande, *C. R. Acad. Sci.*, 284, 581 (1977).
- (19) S. W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42, 502 (1965).
- (20) G. B. Kistiakowsky, J. H. Ruhoff, H. A. Smith et W. E.

- Vaughn, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 146 (1936); *ibid.*, **57**, 876 (1935).
(21) D. M. Golden, N. A. Gac et S. W. Benson, *ibid.*, **91**, 2136 (1969).
(22) M. Bouis, *Ann. Chim.*, **9**, 402 (1928).
(23) W. J. Bailey et C. R. Pfeifer, *J. Org. Chem.*, **20**, 95 (1955).
(24) L. Skattebol, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1683 (1963).
(25) L. Skattebol, *J. Org. Chem.*, **31**, 1554 (1966).
(26) A. L. Dounce, R. H. Wardlow et R. Connor, *J. Am. Chem.*

Soc., **57**, 2556 (1935).

English Summary.

Free radical addition of tetrahydrofuran and tetrahydropyran to various allenes gives mainly 1:1 adducts. Increasing substitution on the allenic triad involves a change in ratio of adduct formed by way of central attack (1% with propadiene, 99% with 2,4-dimethyl-2,3-pentadiene).