

Substitutions homolytiques intramoléculaires. 17.
Décomposition de peroxydes de ϵ -alcényle et de t -butyle.
Accès à des tétrahydropyranes substitués

E. Montaudon*, M. Campagnole et F. Flies

Laboratoire de Chimie Appliquée, Université Bordeaux I,
351 Cours de la Libération, F-33405- Talence, France

B. Maillard

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, URA 35 du CNRS, Université Bordeaux I,
351 Cours de la Libération, F-33405- Talence, France
Reçu le 8 juin 1990

La décomposition induite du peroxyde de t -butyle et d'hex-5-ényle dans des solvants bons donneurs d'hydrogène conduit à des tétrahydropyranes substitués en 2 accompagnés de peroxydes adduits. La substitution du peroxyde modifie les proportions relatives de ces deux types de composés.

J. Heterocyclic Chem., **28**, 459 (1991).

Dans une précédente publication [1], nous avons montré que la thermolyse de peroxydes de ω -alcényle et de t -butyle dans le tétrahydrofurane conduit à des hétérocycles oxygénés substitués, selon un mécanisme en deux étapes: addition à la double liaison d'un radical dérivé du solvant par arrachement d'hydrogène, suivie d'une substitution homolytique intramoléculaire ($S_{H\cdot}$) au niveau du radical adduit (schéma 1).

En particulier, lorsque $n = 4$, il se forme un tétrahydropyrane substitué en 2 par le groupe (2-tétrahydrofuryl) méthyle.

L'objet de ce travail est de montrer la généralisation de cette réaction: le peroxyde de t -butyle et d'hex-5-ényle, **P1**, a donc été opposé à différents solvants bons donneurs d'hydrogène dans des conditions d'addition radicalaire. Nous nous sommes ensuite intéressés à la compétition $S_{H\cdot}$ /transfert au niveau du radical ϵ -peroxyalkyle intermédiaire. Nous avons également recherché l'influence de la présence de substituants sur certains sites du peroxyde.

1 Additions radicalaires au peroxyde de t -butyle et d'hex-5-ényle, **P1.**

Les additions radicalaires sont généralement effectuées à 110°, en présence de peracétate de t -butyle (**PA**). En ce qui concerne les rapports molaires solvant/**P1/PA**, des essais réalisés dans le tétrahydrofurane en 100/1/0,1 [1] et 100/1/0,5 permettent d'isoler le 2-(2-tétrahydrofuryl)

méthyl tétrahydropyrane, **1a**, avec des rendements respectifs de 9 et 24%; dans le premier cas, le peroxyde initial est récupéré dans de fortes proportions. Ce sont donc les dernières conditions (100/1/0,5) qui sont adoptées pour cette étude.

Le peroxyde **P1** a été mis à réagir dans différents solvants fonctionnels ZH. Dans tous les cas, il se forme le tétrahydropyrane attendu, fonctionnalisé en position 2. Les hétérocycles obtenus et les rendements sont rassemblés dans le tableau 1.

Ces résultats appellent deux commentaires.

On observe que les rendements sont tous du même ordre de grandeur et relativement faibles (20 à 30%). Le peroxyde n'est pas totalement décomposé, puisque des reliquats non négligeables sont mis en évidence dans les mélanges réactionnels (~18% par exemple dans le cas du tétrahydrofurane). Une augmentation du taux d'amorceur pouvant entraîner la consommation totale du peroxyde insaturé ne paraît pas raisonnable, en raison de la valeur déjà élevée du rapport molaire **P1/PA** (1/0,5).

Lors des études précédentes, ce rapport, de 1/0,1 dans le cas des peroxydes d'allyle et de t -butyle [2] et de but-3-ényle et de t -butyle [3], avait du être amené à 1/0,5 pour le peroxyde de t -butyle et de pent-4-ényle [4]. Les résultats enregistrés avec le peroxyde de t -butyle de d'hex-5-ényle montrent une accentuation du phénomène. Toutes ces observations indiquent que la décomposition induite est une réaction en chaîne d'autant plus courte

Schéma 1

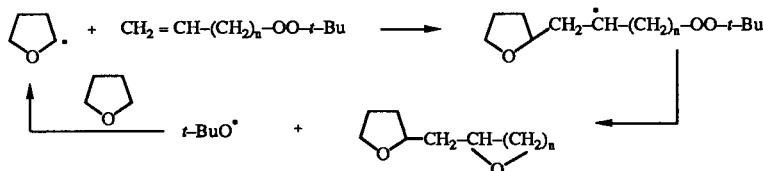


Tableau 1

Tétrahydropyranes obtenus par addition radicalaire [a] de différents ZH à P1

| ZH | | Rd (%) [b] |
|-----------------------|--------|------------|
| Tétrahydrofurane | 1a | 24 |
| Dioxane | 1b | 23 |
| Cyclohexane | 1c | 26 |
| Dichlorométhane | 1d | 24 |
| Propionate de méthyle | 1e [c] | 20 |
| Ethanenitrile | 1f | 30 |

[a] Rapport molaire ZH/P1/PA: 100/1/0,5; 110°; 12 heures. [b] En produit isolé (relativement au peroxyde mis en jeu) par distillation, sauf pour 1a et 1f séparés par chromatographie sur gel de silice. [c] Présence, à côté du 2-méthyl 3-2-tétrahydropyranyle)propionate de méthyle, 1e, d'un isomère (moins de 2%) probablement le propionate de 2-(2-tétrahydrofuryl)éthyle.

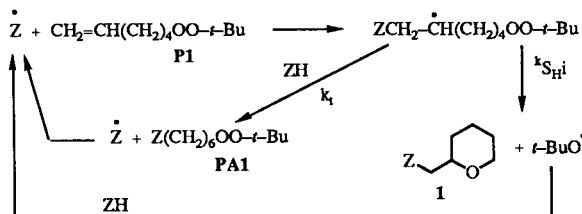
que les deux fonctions réactives du peroxyde sont plus éloignées. On peut essayer d'analyser ce phénomène. Les différences ne peuvent pas provenir de la phase d'amorçage, puisque les conditions opératoires sont les mêmes (amorceur, solvant, température et durée). En ce qui concerne la propagation dont nous avons montré qu'elle s'effectue en deux étapes distinctes [1], il paraît raisonnable d'admettre que l'addition du radical Z à l'insaturation se passe de la même manière dans toute cette série de peroxydes. La S_{Hi} ne semble pas, non plus, devoir être mise en cause, puisque les cyclisations les plus rapides s'observent à partir des peroxydes d'allyle et de t-butyle et de t-butyle et de pent-4-ényle, qui nécessitent pourtant des taux d'amorceur très différents (0,1 et 0,5). Les variations de comportement observées dans cette série de peroxydes insaturés apparaissent donc difficilement explicables.

Le deuxième commentaire qu'entraînent les résultats du tableau 1 concerne la comparaison avec ceux obtenus à partir des peroxydes insaturés homologues [2][3][4]. Les rendements en hétérocycles oxygénés sont, ici, bien inférieurs à ceux enregistrés à partir des peroxydes linéaires homologues β - et δ -insaturés, mais supérieurs à ceux notés avec les peroxydes γ -insaturés.

2-Etude de la compétition S_{Hi} /transfert d'hydrogène.

La faiblesse des rendements observés nous a incités à rechercher, dans les produits de réaction, la présence des

Schéma 2



peroxydes adduits **PA1** dont la formation est en compétition avec celle des hétérocycles **1**, ainsi que l'indique le schéma 2.

L'étude a été réalisée en utilisant des solvants donnant des radicaux de polarité différente: tétrahydrofurane, dichlorométhane et propionate de méthyle.

Les résultats rassemblés dans le tableau 2 montrent que l'hétérocycle est toujours accompagné du peroxyde adduit.

Tableau 2
Comparaison des taux d'hétérocycle et de peroxyde adduit formés lors d'additions radicalaires à P1 [a]

| ZH | 1 | Rdt [b] | PA1 | Rdt [b] |
|-----------------------|----|---------|------|---------|
| Tétrahydrofurane | 1a | 24 | PA1a | 17 |
| Dichlorométhane | 1d | 25 | PA1d | 9 |
| Propionate de méthyle | 1e | 24 | PA1e | 25 |

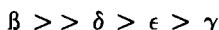
[a] Rapport molaire ZH/P1/PA = 100/1/0,5 110°; 12 heures. [b] Déterminé par CPG (relativement à P1 mis en jeu).

Avant toute analyse signalons une anomalie apparente: la formation du peroxyde adduit **PA1a** n'avait pas été mise en évidence dans l'étude précédente [1]. Ceci peut être du au fait que de plus faibles quantités de **PA1a** sont susceptibles de se former dans [1] en raison des plus faibles taux d'amorceur utilisés (0,1 au lieu de 0,5): en effet, les réactions en chaînes courtes entraînent des rendements plus faibles (par exemple pour 1a: 9 et 24% respectivement).

L'examen du tableau 2 montre que, selon la nature des radicaux additionnés, les proportions relatives d'hétérocycles **1** et de peroxydes adduits **PA1** varient de 0,96 à 2,8. Les différents radicaux ϵ -peroxyalkyle dont ces composés sont issus ont un caractère polaire et stérique probablement comparable, compte tenu du relatif éloignement de Z vis-à-vis du site radicalaire. On peut alors penser que la constante de vitesse de la S_{Hi} est du même ordre de grandeur dans les trois cas. Par contre, l'efficacité du transfert d'hydrogène dépend de chaque couple radical adduit-solvant. Si l'on considère les facteurs polaires, l'ordre décroissant de réactivité irait dans le sens propionate de méthyle, dichlorométhane, tétrahydrofurane, les radicaux nucléophiles attaquant plus facilement les sites pauvres en électrons. On devrait donc avoir des proportions relatives décroissantes de **PA1e** à **PA1d** et à **PA1a**. Si **PA1e** est effectivement le plus abondant, on observe par contre une inversion dans les deux autres cas. La stabilité de **PA1d** dans les conditions de réaction ayant été démontrée, on pourrait imaginer qu'un facteur stérique défavorable contrarie le transfert à partir du chlorure de méthylène. Quoiqu'il en soit, du fait que les bilans réactionnels sont incomplets, l'analyse des résultats impose une certaine prudence.

A partir des homologues inférieurs de **P1**, seul le pero-

yde de but-3-ényle et de *t*-butyle, **P'1**, décomposé dans le dichlorométhane [3], avait conduit à un mélange d'hétérocycle et de peroxyde adduit; il faut cependant noter que les rapports étaient inversés puisque les rendements en ces deux composés étaient respectivement de 10 et 42%. Cet ensemble de résultats s'accorde parfaitement avec le classement de réactivité des radicaux ω -peroxyalkyles vis-à-vis de la S_{Hi} précédemment établi [1]:



3 Additions radicalaires aux peroxydes d'alkyl hex-5-ényle et de *t*-butyle.

L'étude de l'addition radicalaire de solvants donneurs d'hydrogène a été étendue à des peroxydes de *t*-butyle et d'hex-5-ényle substitués, dans un double objectif: vérifier la généralisation de l'accès à des tétrahydropyranes et comparer le comportement de radicaux adduits différant par la nature des sites réactifs: centre radicalaire et siège de la S_{Hi} . Les peroxydes de *t*-butyle et de 5-méthyl hex-5-ényle, **P2**, et de *t*-butyle et de 1,1-diméthyl hex-5-ényle, **P3**, ont été choisis comme composés modèles.

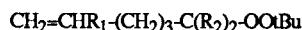
**P2****P3**

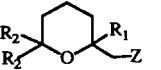
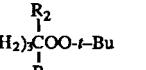
Le solvant opposé à ces peroxydes est le propionate de méthyle, les proportions identiques de produits formés **1e** et **PA1e** à partir de **P1** servant de référence. Le dichlorométhane a également été utilisé avec **P3** afin d'établir des comparaisons avec les travaux précédents [3].

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3

Additions radicalaires [a] à des peroxydes de *t*-butyle et d'hex-5-ényle substitués



| Peroxyde | Solvant |  | |  | | Rdt [b] | | Rdt [b] | |
|--------------------------------------|-----------------------|---|-----|---|----|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | | | R ₁ | R ₂ | R ₁ | R ₂ |
| P1 $R_1 = R_2 = H$ | Dichlorométhane | 1d | 25 | PA1d | 9 | 24 | 25 | PA1e | 25 |
| | Propionate de méthyle | 1e | 24 | PA1e | 25 | | | | |
| P2 $R_1 = Me$ $R_2 = H$ | Propionate de méthyle | 2e | 54 | PA2e | 10 | | | | |
| | | | | | | | | | |
| P3 $R_1 = H$ $R_2 = Me$ | Dichlorométhane | 3d | [c] | PA3d | 55 | [c] | 40 | PA3e | 40 |
| | Propionate de méthyle | 3e | [c] | PA3e | 40 | | | | |

[a] Rapport molaire solvant/P1/PA = 100/1/0,5 110°; 12 heures. [b] Déterminés par CPG (relativement au peroxyde mis en jeu). [c] Non observé.

On observe une grande différence dans le comportement des peroxydes testés. Seul **P2** conduit à un tétra-

hydropyrane; le rendement est supérieur à celui observé à partir de **P1**. Par contre, il n'a pas été possible d'isoler un hétérocycle à partir de **P3**. Compte-tenu des observations précédentes, ces résultats doivent pouvoir être extrapolés à l'ensemble de tous les solvants bons donneurs d'hydrogène précédemment utilisés (tableau 1).

L'accroissement du rapport [hétérocycle]/[peroxyde adduit], lorsque le carbone sp^2 non terminal est substitué, a déjà été observé avec les peroxydes **P'1** et **P'2**, homologues de **P1** et **P2** dans la série butényle [3]. La différence de nature des radicaux adduits -secondaire ou tertiaire - doit entraîner des différences de réactivité vis-à-vis de la S_{Hi} et du transfert. L'impact stérique de l'introduction d'un méthyle sur la compétition n'est pas facile à analyser. Par contre, si l'on se réfère à l'étude de Bloodworth [5] sur les radicaux β -peroxyalkyle primaires et secondaires, l'élimination du groupement butoxyle est plus facile dans le deuxième cas, c'est -à- dire lorsque le site radicalaire est plus nucléophile. Il est logique de penser que cette tendance persiste avec les radicaux tertiaires.

L'introduction de substituants au voisinage de la liaison O-O, dans **P3**, conduit à un radical adduit secondaire, comme à partir de **P1**. L'éloignement des groupes méthyle du site radicalaire est tel que la réaction de transfert ne devrait pas être affectée. Par contre, la S_{Hi} semble inhibée: il est difficile de préciser si les facteurs déterminants sont d'ordre stérique ou électronique. Ce résultat est tout à fait opposé à celui observé dans la série butényle: lorsque l'on passe de **P'1** à **P'3**, homologues de **P1** et **P3**, le rapport [hétérocycle]/[peroxyde adduit] augmente de 10/42 à 41/16. De même, Bloodworth [5] a observé un résultat similaire dans le cas des radicaux β -peroxyalkyle: la plus grande facilité de cyclisation des petits cycles encombrés serait due à un effet Thorpe-Ingold. Un tel effet ne peut être avancé dans le cas des tétrahydropyranes.

Conclusion.

La décomposition induite du peroxyde de *t*-butyle et d'hex-5-ényle dans des solvants bons donneurs d'hydrogène conduit à des tétrahydropyranes fonctionnalisés en 2 avec des rendements de l'ordre de 20 à 30%. L'introduction de substituants sur la chaîne alcényle du peroxyde entraîne une modification du cours de la réaction à partir du radical ϵ -peroxyalkyle intermédiaire. L'encombrement du carbone voisin de la liaison O-O inhibe la S_{Hi} , le processus compétitif de transfert d'hydrogène intermoléculaire devenant alors univoque. Par contre, lorsque la substitution concerne le carbone sp^2 non terminal, la S_{Hi} est favorisée et le tétrahydropyrane est formé avec un rendement intéressant.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses en CPG ont été effectuées sur un chromatographe Delsi DI 200 (ionisation de flamme, gaz vecteur: azote) équipé de

colonnes capillaires en silice fondue CP Sil 5 CB (longueur = 25 m, diamètre intérieur = 0,32 mm) et BP 20 (longueur = 25 m, diamètre intérieur = 0,22 mm) et associé à un intégrateur Intersmat ICR-1B. Les dosages ont été effectués par la méthode de l'éton 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 rmn ¹H ont été enregistrés sur des appareils: Perkin-Elmer R24 B opérant à 60 MHz et Bruker WP 60 CW fonctionnant à 60 MHz. Les spectres rmn ¹³C ont été effectués sur un appareil Bruker AC 200 fonctionnant à 50,3 MHz. Les spectres de masse ont été enregistrés sur des appareils Micromass 16F et 70-70, en ionisation électronique (70 eV), couplés avec un chromatographe en phase gazeuse de type Pye-Unicam, série 204.

Décomposition des peroxydes.

Les études préparatives ont été effectuées à partir de mélanges constitués de solvant, peroxyde et peracétate de t-butyle dans le rapport molaire 100/1/0,5. La solution (environ 90 cm³) est introduite dans un autoclave de 125 cm³ que l'on place durant 12 heures dans une étuve préalablement chauffée à 110°. Après élimination du solvant en excès, les produits de réaction sont isolés par les méthodes habituelles (distillation ou chromatographie sur gel de silice).

Les études analytiques ont été réalisées en introduisant 2 cm³ des solutions précédentes dans des ampoules en pyrex scellées et placées dans un autoclave rempli de fluide, traité dans les mêmes conditions que précédemment. Les rendements sont déterminés par CPG directement sur le mélange réactionnel après ajout d'un étalon.

La stabilité de **PA1d** a été vérifiée dans ce deuxième type de conditions, à partir de mélanges constitués de solvant, **PA1d**, **PA** dans les rapports molaires 100/0,5/0,25.

Matières premières.

Tous les solvants utilisés sont des produits commerciaux distillés avant emploi.

Peracétate de t-butyle (**PA**).

Il est préparé par action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le chlorure d'acétyle en présence de pyridine [6].

Peroxyde de t-butyle et d'hex-5-ényle (**PI**).

Il est obtenu par action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le 6-bromo hex-1-ène [7] selon le mode opératoire indiqué dans [8] avec un rendement de 38%; Eb 55°/15; n_D²⁰ 1,4216; rmn ¹H: 6,1-4,8 (m, 3H, CH₂=CH), 4,1-3,7 (t, 2H, CH₂OO), 2,3-1,9 (m, 2H, CH₂C=), 1,8-1,3 (m, 4H, autres CH₂), 1,2 (s, 9H, (CH₃)₃C).

Peroxyde de t-butyle et de 5-méthyl hex-5-ényle (**P2**).

Il provient de la méthallylation par le tributylméthallylétain du peroxyde de 3-bromo propyle et de t-butyle (lui-même issu du 1,3-dibromo propane selon [8]), d'après un mode opératoire adapté de [9]. Une solution benzénique (25 ml) constituée de 0,025 mole de peroxyde bromé, 0,075 mole de tributylméthallylétain et de 0,004 mole de AIBN est dégazée et chauffée à 80° durant 36 heures. Après élimination du solvant, **P2** est isolé du mélange réactionnel par chromatographie sur gel du silice (éluant: éther de pétrole contenant 3% d'éther) avec un rendement de 50%; n_D²⁰ 1,4305; rmn ¹H: 4,7 (m, 2H, CH₂=), 4,1-3,7 (t, 2H, CH₂OO), 2,3-1,4 et 1,7 (m et s, 9H, CH₃C et autres CH₂), 1,2

(s, 9H, (CH₃)₃C).

Peroxyde de t-butyle et de 1,1-diméthyl hex-5-ényle (**P3**).

Il a pour précurseur le 2-bromo 2-méthyl hept-6-ène. Ce dernier est préparé selon [10] à partir de l'alcool correspondant, produit de la condensation organomagnésienne du 5-bromo pent-1-ène [7] sur l'acétone. La peroxydation du bromure est réalisée en présence du trifluoroacétate d'argent selon [11] avec un rendement de 31%; Eb 42°/2,5; n_D²⁰ 1,4221; rmn ¹H: 6,1-4,7 (m, 3H, CH₂=CH), 2,2-1,3 (m, 6H, autres CH₂), 1,15 et 1,1 (s et s, 15H, (CH₃)₃C et (CH₃)₂C).

Produits de réaction.

2-(2-Tétrahydrofuryl) méthyl tétrahydronpyrane (**1a**).

Il est isolé par chromatographie sur gel de silice: n_D²⁰ 1,4626; Litt [12] n_D²⁰ 1,4621; rmn ¹H: 4,1-3 (m, 6H, CH₂OCH), 2,2-1,1 (m, 12H, autres CH₂); spectre de masse: m/e (abondance relative) 41 (43), 43 (41), 55 (16), 67 (12), 71 (100), 84 (17), 85 (56), 97 (38), 98 (15), 111 (20).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₈O₂: C, 70,59; H, 10,59. Trouvé: C, 70,34; H, 10,73.

(2-Tétrahydronpyranyl) méthyl 1,4-dioxane (**1b**).

Il est isolé par distillation: Eb 74°/2; n_D²⁰ 1,4560; rmn ¹H: 4,2-3 (m, 10H, CH₂O et CHO), 2,1-2 (m, 8H, autres protons); spectre de masse: m/e (abondance relative) 41 (20), 43 (21), 57 (13), 67 (11), 85 (100), 86 (10), 87 (11).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₈O₃: C, 64,52; H, 9,68. Trouvé: C, 64,22; H, 9,88.

2-Cyclohexylméthyl tétrahydronpyrane (**1c**).

Il est isolé par distillation: Eb 75°/2; n_D²⁰ 1,4674; rmn ¹H: 4,1-3 (m, 3H, CH₂OCH), 2-1 (m, 19H, autres protons); spectre de masse: m/e (abondance relative) 41 (19), 55 (16), 67 (19), 85 (100).

Anal. Calculé pour C₁₂H₂₂O: C, 79,12; H, 12,09. Trouvé: C, 78,92; H, 12,14.

2-(2,2-Dichloroéthyl) tétrahydronpyrane (**1d**).

Il est isolé par distillation: Eb 41°/1; n_D²⁰ 1,4702; rmn ¹H: 6,1-5,7 (m, 1H, CHCl₂), 4,1-3 (m, 3H, CH₂OCH), 2,3-1,2 (m, 8H, autres protons); spectre de masse: m/e (abondance relative) 41 (35), 55 (11), 56 (14), 57 (9), 85 (100).

Anal. Calculé pour C₆H₁₂Cl₂O: C, 45,90; H, 6,56; Cl, 38,80. Trouvé: C, 46,16; H, 6,61; Cl, 38,65.

2-Méthyl-3-(2-tétrahydronpyranyl) propionate de méthyle (**1e**).

Il est isolé par distillation: Eb 65°/1; n_D²⁰ 1,4415; rmn ¹H: 4,1-3 et 3,6 (m et s, 6H, CH₂OCH et CH₃O), 2,9-1 et 1,25-1 (m et d, 12H, autres protons); spectre de masse: m/e (abondance relative) 41 (42), 43 (62), 55 (19), 57 (15), 67 (14), 71 (13), 85 (79), 87 (13), 88 (33), 99 (100), 155 (10).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₈O₃: C, 64,52; H, 9,68. Trouvé: C, 64,32; H, 9,88.

3-(2-Tétrahydronpyranyl) propanenitrile (**1f**).

Il est isolé par chromatographie sur gel de silice: Eb 45°/1; n_D²⁰ 1,4527; rmn ¹H: 4,1-3,1 (m, 3H, CH₂OCH), 2,5-2,2 (t, 2H, CH₂CN), 1,9-1,3 (m, 8H, autres protons); spectre de masse: m/e (abondance relative) 41 (66), 43 (14), 54 (14), 55 (16), 56 (27), 57 (12), 67 (13), 84 (17), 85 (100).

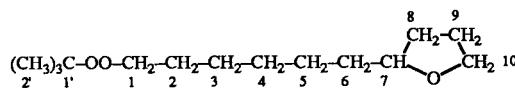
Anal. Calculé pour C₈H₁₃NO: C, 69,06; H, 9,36; N, 10,07. Trouvé: C, 68,83; H, 9,50; N, 10,22.

2-Méthyl-3-(2-méthyl-2-tétrahydropyranyl) propionate de méthyle (2e).

Il est isolé par chromatographie sur gel de silice: n_D^{20} 1,4468; rmn ^1H : 4-3,3 et 3,6 (m et s, 5H, CH_2O et CH_3O), 2,9-1 et 2,1 (m, d et s, 15H, autres CH_2 , CH_3CH et CH_3C); spectre de masse: m/e (abondance relative) 41 (16), 43 (88), 55 (10), 99 (100), 113 (19).

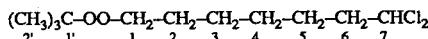
Anal. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$: C, 66,00; H, 10,00. Trouvé: C, 65,73; H, 9,69.

Peroxyde de *t*-butyle et de 6-(2-tétrahydrofuryl) hexyle (PA1a).



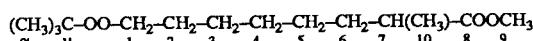
Il est isolé par chromatographie sur gel de silice: n_D^{20} 1,4442; rmn ^1H : 4-3,1 (m, 5H, CH_2O , CHO et CH_2OO), 1,9-1 (m, 14H, autres protons), 1,2 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); rmn ^{13}C : 79,7 (1'), 79,2 (7), 74,7 (1), 67,5 (10), 35,5 (6), 31,3-29,5-27,7-26,1-25,9-25,8 (2-3-4-5-8-9), 26,2, (2').

Peroxyde de *t*-butyle et de 7,7-dichloroheptyle (PA1d).



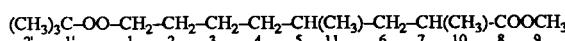
Il est isolé par chromatographie sur gel de silice: n_D^{20} 1,4542; rmn ^1H : 5,8-5,5 (t, 1H, CHCl_2), 3,9 - 3,6 (t, 2H, CH_2OO), 2,6 - 2 (m, 2H, CH_2CCl_2), 1,9 - 1,4 (m, 8H, autres CH_2), 1,2 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); rmn ^{13}C : 79,7 (1'), 74,6 (1), 73,4 (7), 43,4 (6), 28,2-27,6-25,8-25,7 (2-3-4-5), 26,2 (2').

2-Méthyl-8-*t*-butylperoxy octanoate de méthyle (PA1e).



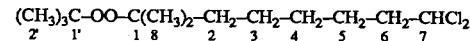
Il est isolé par chromatographie sur gel de silice: n_D^{20} 1,4328; rmn ^1H : 4-3,7 (t, 2H, CH_2OO), 3,6 (s, 3H, CH_3O), 2,6-2,1 (m, 1H, CHCOO), 1,9-1 (m, 13H, autres protons), 1,2 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); rmn ^{13}C : 177,0 (8), 79,7 (1'), 74,8 (1), 51,2 (9), 39,2 (7), 33,6 (6), 29,2-27,6-27,0-25,9 (2-3-4-5), 26,1 (2'), 16,9 (10).

2,4-Diméthyl-8-*t*-butylperoxy octanoate de méthyle (PA2e).



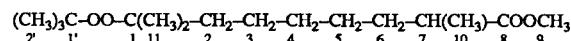
Il est isolé par chromatographie sur gel de silice: n_D^{20} 1,4466; rmn ^1H : 4-3,7 (t, 2H, CH_2OO), 3,6 (s, 3H, CH_3O), 2,9-1 (m, 16H, autres protons), 1,2 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); rmn ^{13}C : les deux diastéréoisomères se différencient: 177,6 et 177,4 (8), 80,0 (1'), 75,0 et 74,6 (1), 51,8 et 51,4 (9), 37,4 et 37,2 (7), 30,8 et 30,5 (5), 41,5 et 41,0 (6), 28,0-23,5-21,5 (2-3-4), 26,4 (2'), 20,0 et 19,5 (11), 18,0 et 17,1 (10).

Peroxyde de *t*-butyle et de 7,7-dichloro-1,1-diméthyl heptyle (PA3d).



Il est isolé par chromatographie sur gel de silice: n_D^{20} 1,4524; rmn ^1H : 5,8-5,5 (t, 1H, CHCl_2), 2,4-2 (m, 2H, CH_2CCl_2), 1,8-1,4 (m, 8H, autres CH_2), 1,2 et 1,1 (s et s, 15H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); rmn ^{13}C : 79,7 (1'), 78,1 (1), 73,6 (7), 43,5 (6), 39,0-29,0-25,6-23,6 (2-3-4-5), 26,6 (2'), 24,5 (8).

2,8-diméthyl-8-*t*-butylperoxy nonanoate de méthyle (PA3e).



Il est isolé par chromatographie sur gel de silice: n_D^{20} 1,4314; rmn ^1H : 3,6 (s, 3H, CH_3O), 2,6-2,1 (m, 1H, CHCOO), 1,7-1 (m, 13H, autres protons), 1,2 et 1,1 (s et s, 15H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); rmn ^{13}C : 177,1 (8), 80,0-77,9 (1-1'), 51,3 (9), 39,4 (7), 39,1-33,7-30,0-26,6-23,4 (2-3-4-5-6), 26,6 (2'), 24,5 (11), 17,0 (10).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] M. J. Bourgeois, B. Maillard et E. Montaudon, *Tetrahedron*, **42**, 5309 (1986).
- [2] E. Montaudon, F. Rakotomanana et B. Maillard, *Bull. Soc. Chim. France*, 198 (1985).
- [3] M. Agorrody, M. Campagnole, E. Montaudon et B. Maillard, *Tetrahedron*, **43**, 3429 (1987).
- [4] M. Agorrody, E. Montaudon et B. Maillard, *Can. J. Chem.*, **65**, 2694 (1987).
- [5] A. J. Bloodworth, A. G. Davies, J. M. Griffin et B. Muggleton, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7599 (1974); A. J. Bloodworth et J. L. Courtneige, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1117 (1981).
- [6] P. D. Bartlett et R. R. Hiatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1398 (1958).
- [7] G. A. Kraus et K. Landgrebe, *Synth. Commun.*, 885 (1984).
- [8] J. Moulines, M. J. Bourgeois, M. Campagnole, A. M. Lamidey, B. Maillard et E. Montaudon, *Synth. Commun.*, 349 (1990).
- [9] G. E. Keck et J. B. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5829 (1982).
- [10] H. Masada et Y. Murotani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 1181 (1980).
- [11] P. G. Cookson, A. G. Davies et B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1022 (1976).
- [12] V. M. Micovic, S. Stojcic, M. Bralovic, S. M. Ladenovic, D. Jeremic et M. Stefanovic, *Tetrahedron*, **25**, 985 (1969).

English Summary

The induced decomposition of *t*-butyl hex-5-enyl peroxide in good hydrogen donor solvents led to 2-substituted tetrahydropyrans and adduct peroxides. The presence of substituents on the hexenyl moiety influenced seriously the relative ratio of the heterocycle and the adduct peroxide.