

THERMOLYSE DE 1 DANS LES ESTERS

Envisageant une époxy-2,3 propanation de la partie acyle des esters, nous avons utilisé des esters de méthyle puisque, dans les additions radicalaires, il a été montré (2) que la réaction de substitution de la partie alcoxyyle est minimale sur le méthoxyyle. L'utilisation d'esters de t-butyle supprimerait cet inconvénient, mais de tels composés ne sont pas d'accès facile.

Un essai de thermolyse de 1 dans le propionate de méthyle montre que l'époxyde attendu 2a se forme. Afin de déterminer les meilleurs rapports molaires ester/1, nous avons effectué une étude des variations du rendement en 2a pour diverses valeurs de ce rapport, les temps et température de chauffage étant fixés à : 10h et 140°C. Le tableau 1 rassemble les résultats obtenus.

Tableau 1 - Variation du rendement en époxy-4,5 méthyl-2 pentanoate de méthyle, 2a, lors de la décomposition du peroxyde d'allyle et de t-butyle dans le propionate de méthyle.

Ester/ <u>1</u>	50/1	20/1	10/1	5/1
Rdt * %	44	32	30	19

* Rendements en 2a déterminés en CPG relativement au peroxyde 1 mis en jeu dans la réaction.

Le rapport molaire ester/1 = 50/1, qui conduit au meilleur rendement, est retenu pour la suite de l'étude.

Les divers esters traités sont l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle et l'isobutyrate de méthyle. Ces composés conduisent, en effet, par arrachement d'un atome d'hydrogène en α de la fonction, à des radicaux de type primaire, secondaire ou tertiaire. La composition des fractions d'époxy-2,3 propanation de ces esters est décrite dans le tableau 2.

Tableau 2 - Composition et rendements d'obtention de la fraction d'époxy-2,3 propanation des esters non fonctionnels.

Ester	Rdt ^(a) (%) d'époxy-2,3 propanation	Produits d'attaque (%) sur			
		acyle		méthoxyyle	
		α	β		
CH ₃ COOCH ₃	31 ^(b)	<u>2b</u> (70)	-	<u>3b</u>	(30)
CH ₃ CH ₂ COOCH ₃	44 ^(b)	<u>2a</u> (87)	<u>4a</u> (9)	<u>3a</u>	(4)
(CH ₃) ₂ CHCOOCH ₃	14 ^(c)	<u>2c</u> (70)	<u>4c</u> (21)	<u>3c</u>	(9)

(a) Rendements (2+3+4) relativement au peroxyde mis en jeu dans la réaction.

(b) Rendements calculés à partir de la fraction isolée.

(c) Rendement déterminé en CPG, la fraction isolée contenant une quantité importante de déhydrodimère de l'isobutyrate de méthyle (Rdt = 8 %), non séparable par distillation.

Contrairement au cas de la pentanolidation des esters (3), mais comme dans le cas de leur acétylation (4), les produits résultant d'une attaque en β de la fonction carboxyle sont identifiés. Dans ces études précédentes, il a été montré que la composition de la fraction

d'addition dépend fortement du rapport molaire ester/perpentène-4 oate de t-butyle et ester/percarbonate d'isopropényle et de t-butyle, ce qui permet d'obtenir le seul produit de fonctionnalisation en α de la fonction carboxyle. Une étude des proportions relatives des composés 2a, 3a et 4a a été effectuée en faisant varier le rapport molaire propionate de méthyle/1 de 5/1 à 150/1. Les pourcentages d'attaque en α et β de la fonction carboxyle et d'attaque de la partie méthoxyle ne varient pratiquement pas ; ils restent respectivement toujours compris entre 84 et 87 %, 9 et 10 %, 4 et 7 %, les écarts se situant dans les limites de l'incertitude expérimentale. De la même manière, des essais effectués sur l'acétate de méthyle montrent que les proportions relatives 2b/3b sont toujours égales à 70/30.

Ces résultats indiquent que les radicaux formés par arrachement d'un atome d'hydrogène à l'ester par le radical t-butoxyle s'additionnent plus vite à la double liaison qu'ils ne réagissent avec une autre molécule d'ester, pourtant en forte concentration. Les doubles liaisons du perpentène-4 oate de t-butyle et du peroxyde 1 étant de même nature, il est étonnant que la vitesse d'addition des radicaux 2 soit plus élevée dans le deuxième cas que dans le premier. Une explication pourrait être que l'addition-élimination suit un processus concerté avec le peroxyde, alors qu'avec le perester la possibilité d'un mécanisme en une ou deux étapes subsiste.

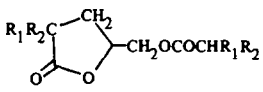
Les rendements d'époxy-2,3 propanation confirment les résultats précédemment obtenus pour les additions radicalaires : ils diminuent du propionate à l'acétate et à l'isobutyrate. Dans ce dernier cas, il est à remarquer que le radical formé en α de la fonction s'additionne difficilement, vraisemblablement en raison d'un encombrement stérique important : en effet, le produit de couplage de ce radical est identifié en quantité élevée. Les rendements en diméthyl-2,2 époxy-4,5 pentanoate de méthyle et produit de couplage sont de 10 et 8 % : ceci signifie que 40 % au maximum des radicaux d'attaque en α de la fonction s'additionne, si l'on admet que la seule autre voie de disparition de ces radicaux est la duplication.

Les esters comportant sur le carbone en α de la fonction un groupement électroattracteur s'additionnent de manière radicalaire aux composés insaturés pour conduire à des composés pluri-fonctionnels avec des rendements généralement bons. L'époxy-2,3 propanation du malonate de diméthyle, du cyanoacétate de méthyle et du chloroacétate de méthyle s'effectue sélectivement sur le méthylène avec des rendements respectifs de 39, 50 et 37 %.

THERMOLYSE DE 1 DANS LES ACIDES ET LES ANHYDRIDES

Les acides utilisés pour cette étude sont les acides acétique, propionique et isobutyrique. La décomposition du peroxyde 1 dans ces solvants conduit à l'époxyacide attendu qui évolue dans le milieu réactionnel. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 - Décomposition du peroxyde d'allyle et de t-butyle dans les acides

$R_1R_2CH-COOH$		$CH_3-CH_2-\underset{\text{OCOCH(R}_1\text{)R}_2}{\text{CH}}-CH_2-OCOCH(R_1R_2)$		
		Rdt' ^(a)		
$R_1 = R_2 = H$	<u>5b</u>	21 %	<u>7b</u>	20 %
$R_1 = H \quad R_2 = Me$	<u>5a</u>	50 %	<u>7a</u>	3 % (b)
$R_1 = R_2 = Me$	<u>5c</u>	31 %		-

(a) Rendements calculés à partir de fractions isolées et déterminés par rapport au peroxyde mis en jeu dans la réaction.

(b) Rendement déterminé en CPG.

Lorsque la thermolyse de 1 est effectuée dans les anhydrides acétique, propionique et isobutyrique, les mêmes lactones esters 5a, 5b et 5c sont obtenues avec des rendements voisins de ceux observés avec les acides : 62, 27 et 20 % respectivement.

THERMOLYSE DE 1 DANS LES DERIVES AZOTES DES ACIDES

Les nitriles et les amides sont généralement considérés comme des dérivés des acides. C'est pourquoi nous avons placé leur étude d'époxy-2,3 propanation dans le cadre de ce travail. Leur réactivité en addition radicalaire a été reconnue (2) même s'ils ne conduisent pas toujours aux produits attendus avec d'excellents rendements.

La thermolyse de 1 dans l'acétonitrile, le propionitrile et l'isobutyronitrile ne conduit à un époxynitrile que dans le premier cas (rendement : 25 %). Ce résultat est surprenant, si on le rapproche de celui obtenu lors de la thermolyse du perpentène-4 oate de méthyle dans les nitriles (3), tout au moins en ce qui concerne le propionitrile. Quant à l'isobutyronitrile, sa faible aptitude à s'additionner aux doubles liaisons des alcènes a déjà été signalée (7).

Les différences observées dans l'acétonitrile et le propionitrile s'expliquent si l'on considère la stabilité du peroxyde 1 dans ces différents solvants. En effet, un chauffage du peroxyde 1 à 80°C, durant 8 h, dans le propionitrile (rapport molaire 1/50) provoque la disparition de 30 % de 1, alors que dans l'acétonitrile, 85 % de 1 sont récupérés inchangés. Or, soumis aux mêmes conditions dans le cyclohexane, le peroxyde 1 n'est apparemment pas transformé. De plus, on peut déterminer à partir de la constante de vitesse (8) que la quantité du peroxyde 1 dégradée à cette température, par homolyse de la liaison O-O dans le toluène, est inférieure à 1 %. Une évolution ionique du peroxyde dans un solvant polaire tel que les nitriles n'est donc pas à exclure.

La thermolyse de 1 effectuée dans le N,N-diméthylacétamide n'a pas conduit à l'époxyde attendu. Les essais de pentanolidation de ce substrat s'étaient également révélés négatifs (3).

CONCLUSION

La thermolyse du peroxyde 1 dans les esters de méthyle permet d'en réaliser facilement l'époxy-2,3 propanation, mais présente toutefois l'inconvénient de ne pas être totalement sélective. Dans le cas des dérivés azotés, la réaction ne s'avère efficace qu'avec le seul acétonitrile, manquant ainsi de généralité. Par contre, lors de la décomposition de 1 dans les acides et les anhydrides, l'époxyacide ou anhydride initialement formé conduit à l'ester de l'hydroxyméthylbutyrolactone correspondant ; cette réaction "one-pot" paraît être une voie potentielle d'accès à de tels composés, ce que nous allons nous attacher à montrer.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur LALANDE pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

PARTIE EXPERIMENTALE

TECHNIQUES UTILISEES

Les analyses en CPG ont été effectuées sur un chromatographe INTERSMAT ICG 112 F (ionisation de flamme ; gaz vecteur : azote) équipé de colonnes d'acier inox (longueur = 1,50 m, 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.

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil PERKIN-ELMER R 12 B, opérant à 60 MHz, à partir de solutions dans le tétrachlorure de carbone (déplacements chimiques δ (ppm) par rapport au TMS).

Les spectres de masse ont été enregistrés sur des appareils MICROMASS 16 F et 70-70, en ionisation électronique (70 eV).

MATIERES PREMIERES

Tous les solvants utilisés sont des produits commerciaux.

Le peroxyde d'allyle et de t-butyle est préparé à partir de l'hydroperoxyde de t-butyle et du bromure d'allyle comme nous l'avons indiqué dans (1) avec un rendement de 50 %.

Le peracétate de t-butyle est préparé par action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le chlorure d'acétyle en présence de pyridine (9).

DECOMPOSITION DU PEROXYDE DANS LES DIVERS SOLVANTS

Les études analytiques ont été réalisées en introduisant 2 cm^3 de solution dans des ampoules en pyrex scellées, placées 10 h dans un bain thermostaté à 140°C .

Les études préparatives ont été effectuées sur des volumes allant de 180 à 200 cm^3 dans un autoclave de 250 cm^3 placé durant 10 heures dans une étuve thermorégulée préalablement portée à 140°C . Après élimination du solvant en excès, le produit recherché est distillé sous pression réduite. Lorsqu'une purification par chromatographie liquide-solide est nécessaire, elle est effectuée à l'aide d'une colonne de gel de silice (KIESELGEL 60, 35-70 mesh).

Pour la décomposition effectuée en présence de peracétate de t-butyle (acide propionique), la seule modification concerne la durée et la température de réaction : 12 h, 110°C .

La stabilité de 1 à 80°C dans l'acétonitrile, le propionitrile et le cyclohexane a été étudiée par RMN ^1H en présence d'un étalon interne : le chlorobenzène. 2 cm^3 de solution (rapport molaire : ZH/1/chlorobenzène : 100/1/0,5) sont introduits dans des ampoules en pyrex scellées, placées 8 h dans un bain thermostaté à 80°C . Le dosage est réalisé en comparant les intégrations des signaux $\text{CH}_2\text{-OO}$ de 1 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$ de l'étalon.

PRODUITS DE REFERENCE

Tous les époxyesters synthétisés le sont par la méthode mise au point par VILKAS (10) à partir des esters insaturés correspondants. Le mode de préparation de ces derniers est indiqué ci-dessous, ainsi que les caractéristiques des époxydes dérivés.

- Epoxy-4,5 diméthyl-2,2 pentanoate de méthyle, 2c

L'ester précurseur est obtenu par l'action du carbanion de l'isobutyrate de méthyle (base utilisée : cyclohexylisopropylamide de lithium) sur le bromure d'allyle (11).

$\text{Eb}_{30} = 95^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4360$

RMN ^1H : 3,7, s, 3H ($\text{O}-\text{CH}_3$) ; 3,0-2,1, m, 3H (CH_2-CH) ; 1,8-1,5, m, 2H ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$) ; 1,25, s, 3H et 1,2, s, 3H ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 85(63) ; 81(63) ; 70(64) ; 69(49) ; 55(45) ; 43(59) ; 41(100) ; 39(42) ; 31(29) ; 29(39) ; 27(40).

- Propionate d'époxy-3,4 butyle, 3a

Le propionate de butène-3 yle-1 est préparé par action du chlorure de propionyle sur le butène-3 ol-1 en présence de pyridine.

$\text{Eb}_{30} = 106^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4300$

RMN ^1H : 4,1, t, 2H ($\text{CH}_2\text{-OCO}$) ; 3,0-1,6, m, 7H ($\text{CH}_2\text{-CO}_2$, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$) ; 1,1, t, 3H ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 114(16) ; 57(100) ; 42(16) ; 41(20) ; 29(42) ; 27(16).

- Méthyl-2 propionate d'époxy-3,4 butyle, 3c

L'ester insaturé correspondant est obtenu par action du chlorure de l'acide isobutyrique sur le butène-3 ol-1 en présence de pyridine.

$\text{Eb}_{30} = 96^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4320$

RMN ^1H : 4,1, t, 2H ($\text{CH}_2\text{-OCO}$) ; 3,0-2,2, m, 4H (CH_2-CH ; $\text{CH}-\text{COO}$) ; 2,0-1,6, m, 2H ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$) ; 1,1, d, 6H ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 71(49) ; 43(100) ; 42(38) ; 41(42).

— Epoxy-5,6 hexanoate de méthyle, 4a

L'hexène-5 oate de méthyle précurseur provient de la carbonatation du magnésien du bromo-5 pentène-1, suivie de l'estérification par le méthanol à l'aide du N,N'-carbonyldiimidazole (12).

$$Eb_{30} = 103^{\circ}C \quad ; \quad n_D^{20} = 1,4320$$

RMN 1H : 3,65, s, 3H (O-CH₃) ; 3,0-2,2, m, 5H (CH₂-CH- ; CH₂-COO) ; 2,1-1,1, m, 4H (-CH₂-CH₂-).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 84(62) ; 71(100) ; 58(81) ; 55(82) ; 43(65) ; 42(36) ; 41(87) ; 39(50) ; 29(53) ; 27(71).

— Epoxy-5,6 méthyl-2 hexanoate de méthyle, 4c

L'ester insaturé est obtenu par voie malonique, par action du carbanion du méthylmalonate de diéthyle (base utilisée : hydrure de sodium) sur le bromo-4 butène-1.

$$Eb_{30} = 98^{\circ}C \quad ; \quad n_D^{20} = 1,4330$$

RMN 1H : 3,6, s, 3H (CH₃-O) ; 2,9-2,2, m, 4H (CH₂-CH- ; CH-COO) ; 1,7-1,3, m, 4H (CH₂-CH₂-CH-CH₂) ; 1,1, d, 3H (CH₃-CH).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 88(37) ; 81(41) ; 71(76) ; 69(38) ; 58(86) ; 57(36) ; 55(63) ; 43(30) ; 41(100) ; 39(38) ; 27(44).

— (Oxo-2 tétrahydrofuryl-5) méthanol, 6b

L'époxydation de l'acide pentène-4 oïque, lui-même obtenu par synthèse malonique à partir du sel de sodium du malonate de diéthyle et du bromure d'allyle, conduit à un composé qui s'isomérisse spontanément en 6b, à température ambiante.

$$Eb_{0,25} = 115^{\circ}C \quad ; \quad n_D^{20} = 1,4690 \quad ; \quad \text{Litt. (13) : } Eb_7 = 131-147^{\circ}C$$

RMN 1H : 4,8-4,2, m, 1H (-CH-O) ; 4,3, s, 1H (OH) ; 3,9-3,3, m, 2H (-CH₂OH) ; 2,8-1,9, m, 4H (O-CH₂-CH₂).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 85(100) ; 29(42).

— (Oxo-2 méthyl-3 tétrahydrofuryl-5) méthanol, 6a

Il est préparé par méthanololyse du propionate correspondant, au reflux du méthanol et en présence d'acide p-toluènesulfonique.

$$Eb_{0,25} = 115-6^{\circ}C \quad ; \quad n_D^{20} = 1,4630$$

RMN 1H : 4,8-3,5, m, 4H (-O-CH-CH₂OH) ; 3,1-1,6, m, 3H (CH₃-CH-CH₂-) ; 1,2, d, 3H (CH₃-CH).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 99(100) ; 71(43) ; 43(67) ; 42(14) ; 41(36) ; 27(22).

— Propionate d'(oxo-2 tétrahydropyranyl-6) méthyle

L'alcool correspondant est issu de la lactonisation spontanée de l'acide époxy-5,6 hexanoïque (obtenu de manière analogue à l'acide époxy-4,5 pentanoïque, précurseur de 6b).

$$Eb_{0,25} = 130^{\circ}C$$

RMN 1H : 4,9, s, 1H (OH) ; 4,6-4,1, m, 1H (CH-O) ; 3,8-3,5, m, 2H (CH₂OH) ; 2,8-2,4, m, 2H (CH₂-CH) ; 2,2-1,5, m, 4H (autres H).

Un échantillon d'(oxo-2 tétrahydropyranyl-6) méthanol est estérifié par le chlorure de propionyle en présence de pyridine.

RMN 1H : 5,2-4,8, m, 1H (CH-O) ; 6,3-5,9, m, 2H (CH₂-O) ; 2,5-2,0, m, 4H (2 CH₂COO) ; 1,8-1,5, m, 4H (CH₂-CH₂-CHO) ; 1,1, t, 3H (CH₃-CH₂).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 99(100) ; 71(36) ; 57(54) ; 55(27) ; 32(35) ; 29(36) ; 28(62).

— Diacétoxy-1,2 butane, 7b

Il est préparé selon (14).

— Dipropionyloxy-1,2 butane, 7a

Il est obtenu par chauffage de l'époxy-1,2 butane au reflux de l'acide propionique durant 10 h.

$Eb_{30} = 124-6^{\circ}C$

RMN 1H : 5,2-4,7, m, 1H ($\underline{CH-O}$) ; 4,4-3,7, m, 2H ($\underline{CH_2-O}$) ; 2,6-2,0, quadr, 4H (2 $\underline{CH_2COO}$) ; 1,8-0,7, m, 11H (autres H).

PRODUITS DE REACTION

- Epoxy-4,5 méthyl-2 pentanoate de méthyle, 2a

Il est isolé de la fraction d'addition ($Eb_{25} = 96-101^{\circ}C$) par chromatographie sur silice.

$n_D^{20} = 1,4330$

RMN 1H : 3,6, s, 3H ($O-\underline{CH_3}$) ; 3,1-2,3, m, 4H ($\underline{CH_2}-\overset{O}{\text{CH}}-$; $\underline{CH-COO}$) ; 2,0-1,4, m, 2H ($\underline{CH_2}-\overset{O}{\text{CH}}-\underline{CH_2}$) ; 1,2, d, 3H ($\underline{CH_3}-\underline{CH}$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) ; 85(66) ; 71(88) ; 59(62) ; 55(96) ; 43(62) ; 42(24) ; 41(100) ; 39(51) ; 31(39) ; 29(99) ; 27(72).

- Epoxy-4,5 pentanoate de méthyle, 2b

Il est isolé de la fraction d'addition ($Eb_{25} = 82-4^{\circ}C$, Litt. (15) : $Eb_7 = 65^{\circ}C$) par chromatographie sur silice.

$n_D^{20} = 1,4315$

RMN 1H : 3,6, s, 3H ($O-\underline{CH_3}$) ; 3,0-2,2, m, 5H ($\underline{CH_2}-\overset{O}{\text{CH}}-$; $-\underline{CH_2}-\underline{COO}$) ; 2,0-1,6, m, 2H ($-\underline{CH_2}-\overset{O}{\text{CH}}-\underline{CH_2}$)

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 74(53) ; 72(54) ; 71(88) ; 59(62) ; 58(70) ; 55(61) ; 43(68) ; 42(46) ; 41(100) ; 39(82) ; 29(58) ; 27(69).

- Acétate d'époxy-3,4 butyle, 3b

Il est isolé de la fraction d'addition ($Eb_{25} = 82-4^{\circ}C$) par chromatographie sur silice.

$n_D^{20} = 1,4290$

RMN 1H : 4,1, t, 2H ($O-\underline{CH_2}$) ; 3,1-2,2, m, 3H ($\underline{CH_2}-\overset{O}{\text{CH}}-$) ; 2,0, s, 3H ($\underline{CH_3}-\underline{COO}$) ; 2,1-1,6, m, 2H ($\underline{CH_2}-\overset{O}{\text{CH}}-\underline{CH_2}$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 70(16) ; 43(100) ; 42(15).

- Acétate d'(oxo-2 tétrahydrofuryl-5) méthyle, 5b

$Eb_{0,1} = 100-3^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4580$

RMN 1H : 4,9-4,3, m, 1H ($\underline{CH-O}$) ; 4,2-4,0, m, 2H ($\underline{CH_2-O}$) ; 2,9-1,5, m, 4H ($\underline{CH_2}-\underline{CH_2}-\underline{COO}$) ; 2,0, s, 3H ($\underline{CH_3}-\underline{COO}$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 85(100) ; 43(53) ; 29(22) ; 28(23).

- Propionate d'(oxo-2 méthyl-3 tétrahydrofuryl-5) méthyle, 5a

$Eb_{0,2} = 108-9^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4521$

RMN 1H : 4,8-3,9, m, 3H ($O-\underline{CH}-\underline{CH_2}-\underline{OCO}$) ; 2,9-1,7, m, 5H ($\underline{CH_3}-\underline{CH}-\underline{CH_2}-$, $\underline{CH_3}-\underline{CH_2}-\underline{COO}$) ; 1,4-0,9, m, 6H ($\underline{CH_3}-\underline{CH}-$, $\underline{CH_3}-\underline{CH_2}-$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 112(19) ; 99(100) ; 71(31) ; 68(21) ; 57(85) ; 43(34) ; 41(19) ; 29(42).

- Isobutyrate d'(oxo-2 diméthyl-3,3 tétrahydrofuryl-5) méthyle, 5c

$Eb_{0,3} = 98-100^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4462$

RMN 1H : 4,7-4,3, m, 1H ($\underline{CH-O}$) ; 4,2-4,0, m, 2H ($\underline{CH_2-O}$) ; 2,8-1,5, m, 3H ($\underline{CH_2}-\underline{CH-O}$, $\underline{CH-COO}$) ; 1,25, s, 6H ($(\underline{CH_3})_2C$) ; 1,15, d, 6H ($(\underline{CH_3})_2CH$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 126(33) ; 113(85) ; 85(90) ; 82(65) ; 71(69) ; 67(26) ; 57(22) ; 43(100) ; 41(47).

- Epoxy-2,3 propylmalonate de diméthyle

$Eb_{O,25} = 70^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4328$

RMN 1H : 3,7, s, 6H (CH_2-OCO) ; 3,6-3,3, m, 1H ($-CH(COOCH_3)_2$) ; 3,1-2,3, m, 3H ($\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH- \end{array}$) ; 2,2-1,7, m, 2H ($\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ -CH_2-CH-CH_2- \end{array}$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 156(53) ; 132(55) ; 125(51) ; 113(65) ; 97(59) ; 69(48) ; 59(100) ; 55(78) ; 43(30) ; 41(50) ; 39(47).

- Epoxy-2,3 propylcyanoacétate de méthyle

$Eb_{O,8} = 110^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4500$

RMN 1H : 3,8, s, 3H (CH_3-O) ; 4,0-3,5, m, 1H ($NC-CH-COO$) ; 3,2-2,4, m, 3H ($\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH- \end{array}$) ; 2,3-1,9, m, 2H($\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH-CH_2- \end{array}$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 96(53) ; 68(87) ; 59(76) ; 57(100) ; 55(43) ; 43(55) ; 41(57) ; 39(58) ; 31(85) ; 29(82) ; 27(53).

- Chloro-2 époxy-4,5 pentanoate de méthyle

$Eb_{O,15} = 52^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4545$

RMN 1H : 4,7-4,0, m, 1H ($Cl-CH-COO$) ; 3,8, s, 3H (CH_3-O) ; 3,2-2,4, m, 3H ($\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH- \end{array}$) ; 2,3-1,9, m, 2H($\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH-CH_2- \end{array}$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 99(37) ; 98(50) ; 74(56) ; 69(51) ; 59(49) ; 45(44) ; 43(39) ; 41(100) ; 39(79) ; 31(39) ; 29(48) ; 27(52).

- Epoxy-4,5 pentane nitrile

$Eb_{25} = 106-110^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4356$; Litt. (16) : $Eb_{O,25-0,4} = 47-9^{\circ}C$

RMN 1H (C_6D_6) : 2,7-1,7, m, 5H ($\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH- \end{array}$, CH_2-CN) ; 1,5-1,1, m, 2H ($-CH_2-CH-CH_2-$).

Principaux pics du spectre de masse : m/z (abondance) : 68(21) ; 57(72) ; 55(22) ; 54(22) ; 42(29) ; 41(100) ; 39(40) ; 31(96) ; 29(69) ; 27(67).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. MAILLARD, E. MONTAUDON, F. RAKOTOMANANA et M.J. BOURGEOIS, *Tetrahedron*, sous presse.
- (2) H.H. VOGEL, *Synthesis*, 99 (1970), références citées.
- (3) A. KHARRAT, C. GARDRAT et B. MAILLARD, à paraître.
- (4) R. LALANDE, C. FILLIATRE, J.J. VILLENAVE et R. JAOUHARI, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 149 (1984).
- (5) R.J. GRITTER "The Chemistry of the ether linkage", S. PATAI, Interscience Publishers, Ch. 9 (1967) et références citées.
- (6) A.L.J. BECKWITH, *Austr. J. Chem.*, **13**, 244, 1960.
- (7) M. CAZAUX et R. LALANDE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3381 (1966).
- (8) R. HIATT et V.G.K. NAIR, *Canad. J. Chem.*, **58**, 450 (1980).
- (9) P.D. BARTLETT et R.R. HIATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1398, (1958).
- (10) M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1401 (1959).
- (11) P.S. ENGEL et M.A. SCHEKNAYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 145 (1975).
- (12) H.A. STAAB, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **7**, 351 (1962).
- (13) M. TANIGUCHI, K. KOGA et S. YAMADA, *Tetrahedron*, **30**, 3547 (1974).
- (14) H.M. WOODBURN, A.B. WHITEHOUSE et B.G. PAUTLER, *J. Org. Chem.*, **24**, 210 (1959).
- (15) O. VOGL, J. MUGGEE et D. BANSLEBEN, *Polymer Journal*, **12**, 677 (1980).
- (16) H.K. HALL, E.P. BLANCHARD, S.C. CHERKOPSKY, S.B. SIEJA et W.A. SHEPPARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 110 (1971).