

Une Nouvelle Synthèse de Peroxydes d'Alkyle Dissymétriques à partir d'Alcools Tertiaires

Marie-Josèphe BOURGEOIS ^a, Evelyne MONTAUDON ^{a*} et Bernard MAILLARD ^{b*}

^a Institut du Pin - Laboratoire de Chimie Appliquée

^b Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, associé au CNRS URA 35
 Université BORDEAUX I, 351 cours de la Libération, 33405 TALENCE CEDEX, FRANCE.

(Received in Belgium 25 November 1992)

Résumé : Une nouvelle synthèse de peroxydes d'alkyle dissymétriques est proposée, mettant en jeu l'action d'un hydroperoxyde d'alkyle (1^{aire}, 2^{aire} ou 3^{aire}) sur un trichloroacétimide d'alkyle tertiaire en milieu acide. Les rendements varient entre 30 et 70%.

Abstract : Reaction of alkyl hydroperoxides (1^{ary}, 2^{ary} or 3^{ary}) upon tertiary alkyl trichloroacetimidates under acidic catalysis yielded unsymmetrical dialkyl peroxides with yields in the range 30-70%.

La synthèse d'hétérocycles oxygénés par décomposition induite de peroxydes insaturés¹ nous a déjà amenés à préparer un grand nombre de ces précurseurs. HIATT² et plus récemment KROPP et coll³ ont recensé les différents procédés.

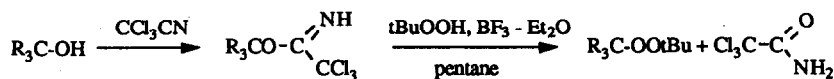
Dans quelques cas, ces réactions échouent ou ne donnent pas le produit attendu avec un bon rendement ou une pureté suffisante. Ces échecs nous ont conduits à mettre au point de nouvelles conditions de réaction des hydroperoxydes sur les halogénures et les mésylates d'alkyle^{4,5}. Cependant, ces réactions sont limitées à l'alkylation d'hydroperoxydes par des groupes alkyle primaires ou secondaires.

L'une de nos cibles a été le peroxyde de 1-allylcyclopentyle et de t-butyle **1**. Deux réactions principales permettent d'accéder à des peroxydes dissymétriques di-tertiaires :

- la réaction d'un carbocation tertiaire, préparé in situ à partir d'un alcool, alcène, hydroperoxyde, éther ou ester^{2,3}, avec un hydroperoxyde.
- la réaction d'un bromure avec un hydroperoxyde en présence de trifluoroacétate d'argent⁶.

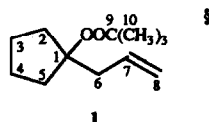
Les essais effectués selon ces différentes méthodes n'ont pas donné de résultats satisfaisants, comme le montre le tableau 1.

Nous avons alors pensé adapter la méthode d'AMSTRONG et coll⁷ qui synthétisent les éthers et esters de t-butyle par alkylation d'alcools et d'acides au moyen de carbocations issus d'alcools tertiaires, via leur trichloroacétimide. Appliquée au cas des peroxydes, la réaction s'écrirait :



La réaction de quantités équimoléculaires d'hydroperoxyde de t-butyle et de trichlororacétimide de 1-allylcyclopentyle a permis d'isoler **1** avec un rendement de 62% par rapport au 1-allylcyclopentanol mis en jeu (Tableau 1). Ce succès nous a incités à tester l'intérêt de la méthode sur d'autres modèles.

Tableau 1 - Synthèse de



Etude Comparative des Diverses Méthodes d'Alkylation de l'Hydroperoxyde de t-Butyle

Méthode	ROH+H ₂ SO ₄ ⁸	ROH+H ₂ SO ₄ ⁹	RBr+AgOOCCF ₃ ⁶	Acétimide
Rdt % par rapport à l'alcool ROH	2 ^a	8 ^{b c}	22 ^b	62 ^b

a) dosé par CPG ; des carbures diéniques se forment majoritairement

b) isolé



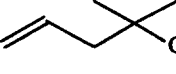

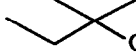
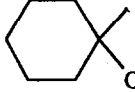
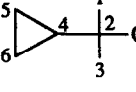
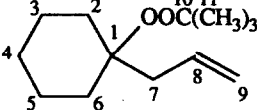
c) l'alcool est récupéré majoritairement

RESULTATS

Synthèse de peroxydes de dialkyle tertiaire :

Les modèles synthétisés par action de trichloroacétimides d'alkyle sur l'hydroperoxyde de t-butyle sont rassemblés dans le tableau 2

Tableau 2 - Synthèse de Peroxydes R₃C-OOC(CH₃)₃

Peroxyde	Rdt (%) ^a	Peroxyde	Rdt (%) ^a
2 	63	6 	45
3 	55	7 	32
4 	61	8 	40
5 	60	9 	34

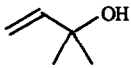
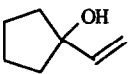
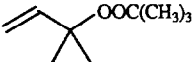
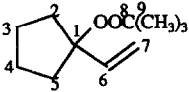
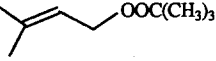
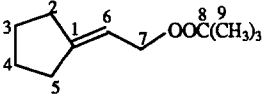
a) en produit isolé par rapport à l'alcool mis en jeu.

§ les carbones sont numérotés afin de faciliter la description des spectres RMN ¹³C

On observe que les rendements sont généralement convenables. Dans les cas 7 et 9, une partie de l'alcool initial est récupérée (20 et 26%), ce qui donne un taux de conversion de 40 et 46% respectivement. Dans certains cas particulièrement favorables, une élimination concurrente de la substitution limite les rendements. Il se forme, en effet, 15% d' α -méthylstyrène à côté de 6, 27% d'un mélange de propénylidèncyclohexane et 1-allylcyclohexène (75/25) à côté de 9.

La réaction a été appliquée à deux alcools allyliques tertiaires. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 - Action de Trichloroacétimides d'Allyle Tertiaire sur l'Hydroperoxyde de t-Butyle.

			
Peroxyde	Rdt (%) ^a	Peroxyde	Rdt (%) ^a
10a 	44	11a 	37
10b 	10	11b 	10

^a) en produit isolé par rapport à l'alcool mis en jeu

On observe la formation des deux peroxydes isomères dans des proportions voisines de 80/20. Une chromatographie liquide solide sur gel de silice permet d'isoler facilement **10a** et **11a** purs dans les rendements indiqués. Différents essais ont montré que la température (de -35°C à +13°C), la nature du solvant (pentane ou THF), du catalyseur (BF₃-Et₂O, APTS ou H₂SO₄) sont pratiquement sans effet sur la composition du mélange. Rappelons que, par action de l'alcool correspondant sur l'hydroperoxyde de t-butyle en présence de SO₄H₂, ORDWAY⁹ a obtenu **10a** seul avec un rendement de 25% ; dans les mêmes conditions nous avons montré que **11a** se forme également seul avec un rendement de 24%.

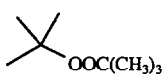
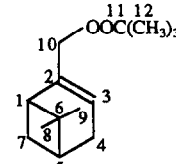
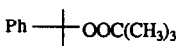
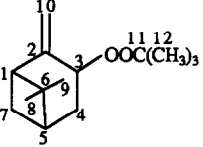

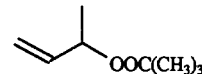
Synthèse de peroxydes tertiaire-secondaire et tertiaire-primaire.

Les peroxydes présentés dans les tableaux 2 et 3 sont des peroxydes de dialkyle tertiaire. Nous avons tenté d'opposer à l'hydroperoxyde de t-butyle des trichloroacétimides d'alkyle primaire ou secondaire ; la réaction a échoué. Notre méthode permet cependant de synthétiser des peroxydes tertiaire-secondaire et tertiaire-primaire, à condition de mettre en jeu un trichloroacétimide d'alkyle tertiaire et un hydroperoxyde secondaire ou primaire.



Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4 - Synthèse de Peroxydes $(\text{CH}_3)_3\text{C-OOR}'$

Peroxyde	Rdt (%) ^a	Peroxyde	Rdt (%) ^a
2 	70	14 	50
6 	53	15 	66
12 	82		
13 	55		

^a) en produit isolé par rapport à l'hydroperoxyde mis en jeu

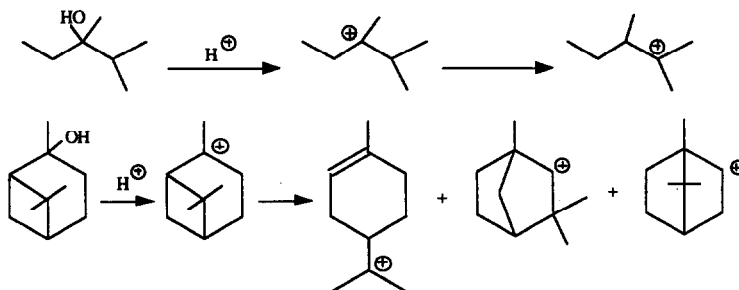
Le composé **13** montre un avantage considérable de la méthode : ce peroxyde n'avait été obtenu précédemment, accompagné de son isomère allylique (96/4), qu'avec un rendement de 18% ¹⁰.

DISCUSSION SUR LE MECANISME DE LA REACTION

L'échec de la synthèse à partir de trichloroacétimides d'alkyle secondaire ou primaire plaide en faveur d'une attaque nucléophile de l'hydroperoxyde selon une $\text{S}_{\text{N}}1$. L'obtention de mélanges de peroxydes isomères (**10a** et **10b**, **11a** et **11b**) dans le cas de trichloroacétimides allyliques va dans le même sens, à moins qu'il ne s'agisse de réactions de type $\text{S}_{\text{N}}2$ et $\text{S}_{\text{N}}'2$. La formation d'alcènes pourrait provenir d'une élimination d'ordre 1 ou 2, compétitive d'une substitution de même ordre.

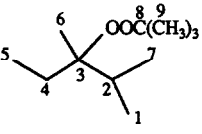
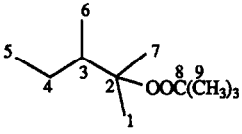
Ces incertitudes nous ont incités à nous intéresser à la réactivité de trichloroacétimides d'alkyle susceptibles de donner des cations instables. Notre choix s'est porté sur deux modèles, issus du 2,3-diméthylpentan-3-ol et du pinan-2-ol.

En effet, il est connu qu'en milieu acide, ces alcools conduisent à des carbocations s'isomérisant partiellement en d'autres plus stables, l'évolution de ces intermédiaires dépendant du milieu réactionnel.



Le 2,3-diméthylpentan-3-ol, opposé à l'hydroperoxyde de t-butyle en présence d'acide sulfurique selon ¹¹, conduit en effet au mélange des deux peroxydes attendus (**16a** / **16b** = 1). Par notre réaction, via le trichloroacétimide, il se forme le même mélange, mais dans des proportions différentes, ainsi que le montre le tableau 5.

Tableau 5 - Peroxydes Formés à partir du 2,3-Diméthylpentan-3-ol.

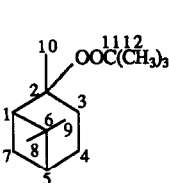
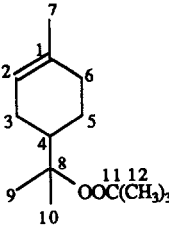
Méthode	Rdt global (%) ^a		
		16a	16b
H ₂ SO ₄	15	57 ^b	43 ^b
Acétimide	10	88 ^b	12 ^b

^a) en produits isolés

^b) en supposant un même coefficient de réponse en CPG pour les deux isomères.

Quant au pinan-2-ol, l'action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur son trichloroacétimide conduit à un mélange de deux peroxydes, accompagnés de nombreux carbures, comme indiqué dans le tableau 6.

Tableau 6 - Réaction de l'Hydroperoxyde de t-Butyle sur le Trichloroacétimide de Pinan-2-yle.

Pinan-2-ol récupéré			Carbures ^c
	17a	17b	
Rdt (%)	30	17 a b	20
Composition de la fraction ^d	50	50	α-pinène 43 α-fenchène 4 camphène 13 β-pinène 24 limonène 12 terpinolène 3

^a) taux de conversion : 24%

^b) les structures de **17a** et **17b** sont attribuées par RMN ¹³C et ¹H à partir d'échantillons enrichis à 60% pour le premier et 80% pour le second.

^c) identifiés par couplage CPG-SM à l'aide de la banque de données NIST

^d) en supposant un même coefficient de réponse pour les isomères

L'étude relative à ces deux alcools montre bien qu'un carbocation se forme au cours de la réaction et confirme donc l'intervention d'un mécanisme de substitution nucléophile d'ordre 1.

CONCLUSION

Les hydroperoxydes d'alkyle primaire, secondaire ou tertiaire réagissent avec les trichloroacétimides d'alkyle tertiaire selon un mécanisme S_N1 . Des peroxydes dont un groupe alkyle au moins est tertiaire sont obtenus avec de bons rendements.

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 (25m ; diamètre intérieur 0,32mm, épaisseur du film 0,12 μ m).

Les spectres de RMN 1H ont été réalisés sur un appareil BRUKER AC 250 fonctionnant à 250 MHz, en solution dans du chloroforme deutérié.

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

Les spectres de masse ont été obtenus en ionisation chimique (NH_3) sur un appareil FISIONS VG-autospec soit en introduction directe, soit par couplage CPG-SM.

Matières Premières

Les alcools sont des produits commerciaux ou sont préparés par réaction de la cétone ou de l'ester avec l'organomagnésien approprié. Le pinan-2-ol a été préparé selon VILKAS et coll¹² par époxydation du β pinène, suivie d'une réduction à l'hydruire de lithium aluminium au reflux du tétrahydrofurane durant 24h. Rdt = 65%.

Les hydroperoxydes de t-butyle et de cumyle sont des produits commerciaux purifiés avant utilisation. L'hydroperoxyde de pent-4-ényle est préparé à partir de l'alcool par l'intermédiaire du méthanesulfonate selon MOSHER¹³. Les hydroperoxydes de 1-méthyl prop-2-ényle, de myrtényle et de pinocarvéyle sont préparés par photooxygénation du but-2-ène, du β -pinène et de l' α -pinène respectivement, selon un procédé découlant de celui utilisé par ADAM¹⁴. Le trichloroacétonitrile et l'hydruire de potassium sont des produits commerciaux. La qualité de ce dernier est un paramètre important pour le succès de la synthèse.

Trichloroacétimides

2,2,2-trichloroacétimide de t-butyle : Il est préparé selon ⁷ mais sans chauffage à reflux et utilisé brut Rdt = 85%.

Autres trichloroacétimides : Sous atmosphère inerte, une solution de 25 mmoles d'alcool anhydre dans 10 ml d'éther anhydre est additionnée sous agitation à 3,7 mmoles d'hydruire de potassium (une suspension à 35% dans l'huile préalablement lavée 2 fois à l'éther anhydre) en suspension dans 15 ml d'éther anhydre. Après 15 mn, la solution jaune d'alcoolate de potassium est additionnée goutte à goutte, sous agitation, à une solution de 25 mmoles de trichloroacétonitrile dans 25ml d'éther anhydre, maintenue entre -5 et 0°C comme indiqué par OVERMAN¹⁵ pour les alcools allyliques tertiaires. Après l'addition, le bain réfrigérant est enlevé et le mélange revient à température ambiante. L'éther est évaporé (température < 25°C) et 100 ml d'éther de pétrole ajoutés. Le mélange est agité vigoureusement et la partie insoluble filtrée. L'élimination du solvant permet de récupérer l'acétimide brut utilisé aussitôt.

Remarque : l'acétimide est identifié par l'apparition, dans le spectre RMN 1H , d'un massif à 8,2 ppm caractéristique de NH et par un déblindage de 0,5 ppm des protons portés par les carbonés en β de l'oxygène. Lorsque la réaction est incomplète, l'alcool de départ est récupéré lors de la purification du peroxyde.

Peroxydes

Une solution de 20 mmoles de trichloroacétimide et de 20 mmoles d'hydroperoxyde dans 40 ml de pentane est refroidie à -5°C et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique sous atmosphère inerte. A l'aide d'une seringue, on introduit lentement une quantité catalytique d'éthérate de trifluorure de bore (entre 100 et 400 μl). L'agitation est maintenue à -5°C pendant 15 mn puis le bain réfrigérant enlevé. Lorsque le mélange a atteint la température ambiante, le solide est éliminé par filtration. Une petite quantité de bicarbonate de sodium est additionnée à la solution et une purification du peroxyde est obtenue par chromatographie sur gel de silice. La présence d'alcène à côté du peroxyde peut nécessiter une élimination par chauffage sous vide à une température inférieure à 80°C (6, 9).

Lorsque des mélanges de peroxydes sont formés, ceux-ci sont isolés ou enrichis par chromatographie liquide-solide.

L'identification est faite en CPG à l'aide d'échantillons de référence pour les peroxydes déjà connus et/ou à l'aide des techniques spectroscopiques habituelles.

Les constantes physiques et spectrales des peroxydes préparés sont données ci-dessous. Ne sont pas décrits: les peroxydes commerciaux 2 et 6 ni les peroxydes 3^{16} , $10a^{17}$, $10b^{17}$, 12^{18} et 13^{10} que nous avons déjà publiés, ni les composés 4^{19} et 8⁸, déjà connus.

Peroxyde de 1-allyl cyclopentyle et de t-butyle 1. $E_b = 60^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4432$; SMIC (m/z): 216 (MNH_4^+), 199 (MH^+). RMN ^1H : 1,14 (s, 9H, H-10); 1,3-1,8 (m, 8H, H-2,3,4,5); 2,3-2,4 (m, 2H, H-6); 4,9-5 (m, 2H, H-8); 5,7-5,9 (m, 1H, H-7). RMN ^{13}C : 24,6 (C-3, 4); 26,7 (C-10); 34,8 (C-2, 5); 41,4 (C-6); 78,0 (C-9); 91,3 (C-1); 116,6 (C-8); 135,6 (C-7) (Trouvé: C 72,53; H 11,01. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 72,68; H 11,18).

Peroxyde de t-butyle et de 2-cyclopropyl prop-2-yle 5. $n_D^{20} = 1,4225$; SMIC (m/z): 190 (MNH_4^+), 173 (MH^+). RMN ^1H : 0,25-0,5 (m, 4H, H-5,6); 0,8-1 (m, 1H, H-4); 1,03 (s, 6H, H-1,3); 1,15 (s, 9H, H-8). RMN ^{13}C : 1,5 (C-5, 6); 19,1 (C-4); 23,1 (C-1, 3); 26,7 (C-8); 78,4 et 80,2 (C-7, 2). (Trouvé: C 69,61; H 11,61. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C 69,72; H 11,70).

Peroxyde de t-butyle et de 2-cyclobutyl prop-2-yle 7. $n_D^{20} = 1,4240$; SMIC (m/z): 204 (MNH_4^+), RMN ^1H : 1,05 (s, 6H, H-1,3); 1,15 (s, 9H, H-9); 1,5-2 (m, 6H, H-5,6,7); 2,3-2,5 (m, 1H, H-4). RMN ^{13}C : 17,6 (C-6); 21,9 (C-1, 3); 23,7 (C-5, 7); 26,8 (C-9); 44,3 (C-4); 78,5 et 80,7 (C-8, 2). (Trouvé: C 70,60; H 11,72. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 70,92; H 11,90).

Peroxyde de 1-allyl cyclohexyle et de t-butyle 9. $E_b = 62^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4514$; SMIC (m/z): 230 (MNH_4^+); RMN ^1H : 1,2 (s, 9H, H-11); 1,3-1,9 (m, 10H, H-2,3,4,5,6); 2,2-2,4 (m, 2H, H-7); 4,8-5 (m, 2H, H-9); 5,7-5,9 (m, 1H, H-8). RMN ^{13}C : 21,8 (C-3, 5); 25,7 (C-4); 26,6 (C-11); 32,9 (C-2, 6); 41,8 (C-7); 77,7 et 80 (C-10, 1); 116,3 (C-9); 135 (C-8) (Trouvé: C 73,88; H 11,48. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C 73,88; H 11,48).

Peroxyde de t-butyle et de 1-vinyl cyclopentyle 11a. $n_D^{20} = 1,4430$; SMIC (m/z): 202 (MNH_4^+); 185 (MH^+). RMN ^1H : 1,15 (s, 9H, H-9); 1,5-2 (m, 8H, H-2,3,4,5); 4,9-5,2 (m, 2H, H-7); 5,9-6,1 (m, 1H, H-6). RMN ^{13}C : 24,3 (C-3, 4); 26,9 (C-9); 35,6 (C-2, 5); 78,6 (C-8); 91,7 (C-1); 112,8 (C-7); 142,3 (C-6).

Peroxyde de t-butyle et de 2-cyclopentylidène éthyle 11b (mélange à 88% de 11b). RMN ^1H : 1,1 (s, 9H, H-9); 1,5-1,7 (m, 4H, H-3,4); 2,1-2,3 (m, 4H, H-2,5); 4,3-4,4 (m, 2H, H-7); 5,2-5,5 (m, 1H, H-6). RMN ^{13}C : 26 et 26,2 (C-3, 4); 26,3 (C-9); 28,9 et 33,8 (C-2, 5); 73,0 (C-7); 80 (C-8); 113,6 (C-6); 151,3 (C-1).

Peroxyde de t-butyle et de myrtényle 14. n_D^{20} et RMN ^1H donnés respectivement dans $20a$ et $20b$ RMN ^{13}C : 21 (C-9); 26,1 (C-8); 26,2 (C-12); 31,3 et 31,5 (C-4,7); 37,9 (C-6); 40,6 (C-5); 43,9 (C-1); 78,1 (C-10); 79,8 (C-11); 122,4 (C-3); 143,3 (C-2).

Peroxyde de t-butyle et de pinocarvéyle 15. RMN ^1H donnée dans ^{20b} RMN ^{13}C : 21,6 (C-8) ; 25,8 (C-9) ; 26,6 (C-12) ; 27,7 (C-7) ; 30,5 (C-4) ; 39,3 (C-5) ; 40,7 (C-6) ; 50,3 (C-1) ; 78,2 (C-3) ; 79,6 (C-11) ; 114,8 (C-10) ; 148,7 (C-2).

Peroxyde de t-butyle et de 2,3-diméthyl pent-3 yle 16a. SMIC (m/z) : 206 (MNH_4^+) RMN ^1H : 0,8-0,95 (m, 9H,H-1,5,7) ; 1,05 (s, 3H,H-6) ; 1,22 (s,9H,H-9) ; 1,5-1,65 (m,2H,H-4) ; 1,9-2,05 (m,1H,H-2). RMN ^{13}C : 7,6 (C-5) ; 17,1 (C-6) ; 17,6 et 17,7 (C-1, 7) ; 26,7 (C-9) ; 27,3 (C-4) ; 32,7 (C-2) ; 77,9 (C-8) ; 84 (C-3).

Peroxyde de t-butyle et de 2,3 diméthyl pent-2-yle 16b. SMIC (m/z) : 206 (MNH_4^+) RMN ^1H : 0,8-0,95 (m, 6H,H-5,6) ; 1,1 (s, 6H,H-1,7) ; 1,2 (s,9H,H-9) ; 1,4-2,1 (m,3H,H-3,4). RMN ^{13}C : 12,7 (C-6) ; 13,5 (C-5) ; 21,6 et 22 (C-1,7) ; 23,9 (C-4) ; 26,6 (C-9) ; 77,9 (C-8) ; 82,6 (C-2).

Peroxyde de t-butyle et de pinan-2-yle 17a (mélange 17a, 17b : 60-40). SMIC (m/z) : 227 (MH^+) ; RMN ^{13}C : 23,4 (C-8) ; 24,8 et 26,6 (C-7, 4) ; 26,4 (C-9) ; 26,8 (C-12) ; 27,6 (C-3) ; 27,9 (C-10) ; 37,8 (C-6) ; 41,1 (C-5) ; 49,9 (C-1) ; 78 (C-11) ; 84 (C-2).

Peroxyde de t-butyle et de 1-p-menthèn-8-yle 17b (mélange 17a, 17b : 22-78). SMIC (m/z) : 244 (MNH_4^+) ; RMN ^{13}C 21,9 et 22,2 (C-9, 10) ; 23,6 (C-7) ; 24 (C-5) ; 26,6 (C-12) ; 26,8 (C-3) ; 31,0 (C-6) ; 41,4 (C-4) ; 78,2 (C-11) ; 82,0 (C-8) ; 120,9 (C-2) ; 133,9 (C-1).

REFERENCES

1. Lubeigt, X. ; Flies, F. ; Bourgeois, M.J. ; Montaudon, E. ; Maillard B. *Can. J. Chem.*, **1991**, 69, 1320-1325, et communications précédentes dans la série.
2. Hiatt, R. dans *Organic Peroxides* ; Swern, D. Ed. ; Wiley Interscience : New York, Vol. 3, 1972 ; pp. 3-17.
3. Krebs, A. ; Kropf, H. ; Margaretha, P. ; Posisil, J. ; Torkler, A. ; Wanickzek, H. ; dans *Houben Weyl* ; Georg Thieme Verlag : Stuttgart, Vol. 13/1, 1988 ; pp. 310-399.
4. Moulines, J. ; Bourgeois, M.-J. ; Campagnole, M. ; Lamidey, A.-M. ; Maillard, B. ; Montaudon, E. *Synth. Commun.* **1990**, 20, 349-353.
5. Bourgeois, M.-J. ; Montaudon, E. ; Maillard, B. *Synthesis* **1989**, 700-701.
6. Cookson, P. G. ; Davies, A.G. ; Roberts, B.P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 1022-1023.
7. Armstrong, A. ; Brackenridge, I. ; Jackson, R.F.W. ; Kirk, J.M. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2483-2486.
8. Milas, M.A. ; Perry, L.H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1938-1940.
9. Ordway, D.E. *Concerted Reactions of Organic peroxides*, University of Kansas 1982.
10. Chiron-Charrier, M. ; Campagnole, M. ; Bourgeois, M.-J. ; Montaudon, E. *Bull. Soc. Chim. Belg* **1991**, 100, 93-95.
11. Kochi, J.K. *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1958-1968.
12. Vilkas, M. ; Dupont, G. ; Dulou, R. *Compt. rend. Acad. Sc. Fr.* **1956**, 242, 1329-1331.
13. Williams, H.R. ; Mosher, H.S. *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2984-2987.
14. Adam, W. ; Griesbeck, A. *Synthesis* **1986**, 1050-1052.
15. Overman, L.E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2901-2910.
16. Agorrodry, M. ; Campagnole, M. ; Montaudon, E. ; Maillard, B. *Tetrahedron* **1987**, 43, 3429-3440.
17. Maillard, B. ; Kharrat, A. ; Rakotomanana, F. ; Montaudon, E. ; Gardrat, C. *Tetrahedron* **1985**, 41, 4047-4056.
18. Bourgeois, M.-J. ; Maillard, B. ; Montaudon, E. *Tetrahedron* **1986**, 42, 5309-5320.
19. Rust, F.F. ; Dickey, F.H. ; Bell, E.R. *Brit. 591*, 543, Aug. 21, 1947 (C.A. 42 : P 921b).
- 20a. Lalande, R. ; Filliatre, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 792-795.
- 20b. Warpehoski, M.A. ; Chabaud, B. ; Sharpless, K.B. *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2897-2900.