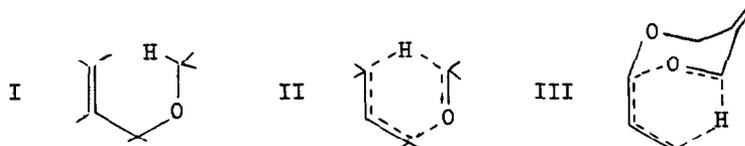


SUR LE MECANISME DE LA SCISSION THERMIQUE
D'ACETALS NON SATURES.

Francis Mutterer, Jean-Pierre Fleury et Francis Weiss *
Ecole Supérieure de Chimie, 68-MULHOUSE

(Received in France 21 June 1968; received in UK for publication 5 July 1968)

La scission thermique d'éthers allyliques I a été étudiée par différents auteurs (1,2,3), qui admettent des transitions pseudocycliques II, conduisant à l'oléfine et l'aldéhyde correspondants. Un état activé analogue III a été postulé par l'un d'entre nous (4) pour expliquer la formation de méthylène-2 glu-

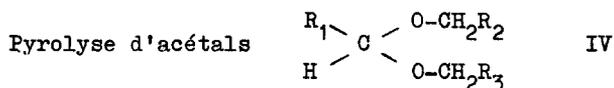


taraldéhyde, observée (5) dans la pyrolyse du vinyl-2 méthylène-5 dioxanne -1,3.

Nous avons voulu contrôler cette hypothèse sur des acétals linéaires, dont la pyrolyse n'a été que peu étudiée jusqu'à présent (6,7). Nous avons rassemblé dans le tableau ci-joint quelques cas caractéristiques. Ces résultats appellent les commentaires suivants:

- la scission thermique des acétals se fait dans l'ensemble à température plus basse que celle des allyléthers. L'isolement de l'ester V (stable à 450°) à partir de l'acétal IVc en fournit une preuve commode. L'énergie d'activation est encore abaissée si l'hydrogène α du coté alcoyle a un caractère allylique (acétal IVg) (6).
- la scission est possible, tant sur des acétals d'alcools allyliques avec formation d'esters et d'oléfines, que sur des acétals d'aldéhydes éthyléniques avec formation de propényléthers et d'aldéhydes.
- la formation exclusive d'allylbenzène dans la pyrolyse de l'acétal IVa parle en faveur d'une transition cyclique. Par ailleurs l'acétal IVe conduit par attaque radicalaire ($(t.C_4H_9)_2O_2$ en milieu solvant) (8) à la formation d'ester acrylique.

* Centre de Recherche Uguine-Kuhlmann, 69-PIERRE-BENITE.

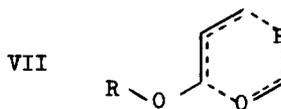
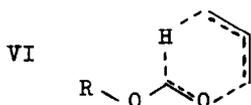


	R ₁	R ₂	R ₃	Conditions (1)	Produits de pyrolyse
IVa	CH ₃	CH ₃	ϕ-CH=CH	480, 17, 80	CH ₃ COOEt + ϕ-CH ₂ -CH=CH ₂
IVb	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH	CH ₂ =CH	450, 15, 90	C ₂ H ₅ -COOC ₃ H ₇ + CH ₂ =CH-CH ₃
IVc	(2)	CH ₂ =CH	CH ₂ =CH	470, 19, 90	CH ₂ =CH-CH ₂ -O-CH-CH ₂ -COOC ₃ H ₇ CH ₃ V
IVd	CH ₂ =CH	H	H	520, 15, 90	CH ₃ -CH=CH-O-CH ₃ + CH ₂ O
IVe	CH ₂ =CH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	450, 15, 90	CH ₃ -CH=CH-O-C ₃ H ₇ + C ₂ H ₅ -CHO
IVf	CH ₃ -CH=CH	CH ₃	CH ₃	490, 15, 90	C ₂ H ₅ -CH=CH-O-C ₂ H ₅ + CH ₃ -CHO
IVg	CH ₂ =CH	CH ₂ =CH	CH ₂ =CH	360, 15, 90	voir réf.6

1) température °C, temps de contact (sec), % molaire de transformation

2) CH₂=CH-CH₂-O-CH(CH₃)-CH₂-

Il paraît par conséquent assuré que la scission thermique d'acétals non saturés passe par des transitions cycliques du type VI ou VII. Du point de vue



préparatif, la pyrolyse d'acétals d'aldéhydes «non saturés offre une voie d'accès commode à des pronényléthers.

Références.

- 1) R.A.Malzahn, Diss.abs., 22, 2698 (1963)
- 2) R.C.Cookson, S.R.Wallis, J.Chem.Soc., 1245 (1966)
- 3) M.J.Molera, E.Ariza, An.Real Soc.España, 56B, 851 (1960)
- 4) J.M.Morgen, Thèse, Strasbourg, 1966
- 5) F.Weiss, A.Isard, R.Bensa, Bull.Soc.chim., 1358 (1965)
- 6) F.Weiss, A.Lantz, A.Isard, Bull.Soc.chim., 3215 (1965)
- 7) H.Chafetz, U.S.P. 3.079.429 (1963)
- 8) E.S.Huyser, D.T.Wang, J.Org.chem., 29, 2720 (1964).