

SCISSIONS SIGMATROPIQUES D'ACÉTALS NON SATURÉS

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE LA PYROLYSE DES ACÉTALS NON SATURÉS

F. MUTTERER, J. M. MORGEN, J. M. BIEDERMANN, J. P. FLEURY et F. WEISS

Laboratoire de chimie organique générale, Ecole Supérieure de Chimie 68- MULHOUSE.

(Received in France 17 July 1969; Received in the UK for publication 16 September 1969)

Résumé—Les résultats expérimentaux de la pyrolyse des acétals non saturés à enchaînement allyloxy permettent de postuler deux types de transitions cycliques à six maillons, conduisant l'une à des propényl-éthers, l'autre à des esters. Ces transpositions sont mises en évidence tant sur des acétals linéaires que cycliques ou semicycliques (vinyl-2 dioxannes-1,3, alcoylidène-5 dioxannes-1,3, dioxep-1,3 ènes-5, allyloxy-2 tétrahydropyrans). Les dérivés cycliques évoluent en général à une température plus élevée que les dérivés linéaires. Une série de propényl-éthers ou d'esters originaux provenant de ces scissions sont décrits.

Abstract—Experimental pyrolysis results of unsaturated acetals with allyloxy structure allow us to postulate two different cyclic, 6-membered transition types: the one yields propenyl ethers, the other esters. These transpositions take place by acyclic, cyclic or semicyclic acetals (2-vinyl or 5-alcoylidene 1,3-dioxans, 1,3-dioxep 5-enes, 2-allyloxytetrahydropyrans).

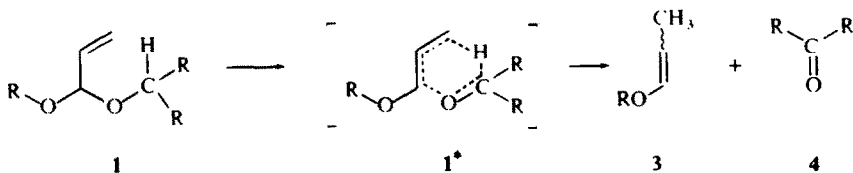
Cyclic acetals generally react at higher temperatures than linear ones. A series of original propenyl ethers and esters produced by these scissions is described.

PLUSIEURS auteurs ont étudié la réactivité thermique des allyl-éthers et concluent à une scission monomoléculaire passant par un complexe activité cyclique à six centres.¹⁻³ Le comportement thermique d'acétals non saturés à enchaînement allyloxy a été étudié de façon moins systématique: on connaît la scission pyrolytique de quelques acétals linéaires d'aldéhydes saturés et d'alcools allyliques⁴ et l'un d'entre nous a exploré la pyrolyse de structures méthylène-5 dioxannes-1,3⁵ et de diallylacétals d'acroléine;⁶ ce dernier type de réaction a permis d'accéder par une voie originale aux méthylène-2 glutaraldéhydes et à des aldéhydes γ - δ éthyléniques, mais les résultats fragmentaires ne permettaient pas de proposer un mécanisme général.

Nous reportons ici les résultats expérimentaux de pyrolyses effectuées sur une série d'acétals non saturés linéaires ou cycliques dont la préparation est décrite dans un précédent mémoire.⁷ Nous nous placerons d'emblée dans l'optique d'un mécanisme concerté impliquant une transition cyclique à six centres qui rend mieux compte de la structure des produits de scission qu'un mécanisme radicalaire; nous verrons dans un prochain mémoire qu'une telle transition cyclique est également compatible avec la cinétique de la réaction et avec les résultats de la scission d'acétals deutériés.

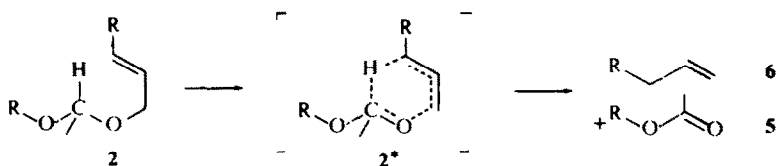
Compte tenu de ces hypothèses, un squelette acétalique comportant une structure allyloxy pourra conduire à deux types de transitions suivant l'emplacement de la double liaison allylique:

(1) Dans le cas d'acétals dérivant d'aldéhydes éthyléniques 1, un hydrogène du reste alcoxy participe à la transition cyclique 1* et il se forme un propényl'éther 3 et un dérivé carbonylé 4. Nous observons ce type de réaction sur des acétals linéaires



comme les dialcoylacétals d'acroléine ou cycliques comme les vinyl-2 dioxannes-1,3.

(2) Dans le cas d'acétals dérivant d'alcools allyliques 2 (acétals mixtes ou symétriques) c'est l'hydrogène acétalique qui sera inclus dans la transition cyclique 2*; celle-ci conduit à un ester 5 et une oléfine 6. Nous rencontrons cette possibilité dans des acétals linéaires, ou semicycliques du type allyloxy-2 tétrahydropyranes, ou cycliques du type alcoylidène-5 dioxannes-1,3 et alcoyl-2 dioxep-1,3 ènes-5.



(3) On pourra bien entendu observer simultanément les deux types de scission si la structure de la molécule permet les deux transitions et c'est le cas des diallylacétals d'acroléine, des vinyl-2 méthylène-5 dioxannes-1,3 ou encore des vinyl-2 dioxep-1,3 ènes-5.

En réalité ce schéma relativement simple se complique fréquemment par suite de scissions ou de transpositions ultérieures des produits primaires—en particulier des propényl'éthers—ou même de réactions parallèles à caractère vraisemblablement radicalaire sur l'acétal de départ.

Nous présenterons nos résultats sous forme de tableaux mentionnant les conditions expérimentales (température, temps de contact, % molaire de transformation calculé sur l'acétal résiduel après pyrolyse), le ou les types de transition et enfin les produits de pyrolyse en résultant. Ces derniers sont marqués d'un astérisque s'ils subissent partiellement une scission ou un réarrangement secondaire; si cette évolution secondaire est rapide au point d'empêcher l'isolement des produits primaires, ces derniers seront mentionnés entre parenthèses. Les conditions opératoires ont été choisies de manière à obtenir une évolution notable de l'acétal de départ tout en évitant des décompositions secondaires trop importantes. Enfin on trouve la plupart du temps dans les pyrolysats des produits secondaires provenant d'autres possibilités de réaction de la molécule; nous ne les mentionnerons que s'ils tiennent une place importante dans la composition du pyrolysats.

1 Pyrolyse d'acétals linéaires

Les acétals d'aldéhydes éthyléniques et d'alcools saturés libèrent vers 450–500° avec d'excellents rendements un alcoxy-1 propène et un aldéhyde saturé correspon-

7a	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	C_3H_7	C_3H_7	440, 30, 85	1*	$\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHOC}_4\text{H}_9^d + \text{C}_3\text{H}_7\text{-CHO}$	J.M.B.
7i	C_2H_5	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	450, 15, 90	2*	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	F.M.
7k	CH_3	$\phi\text{CH}=\text{CH}$	CH_3	480, 15, 80	2*	$\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5 + \phi\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	F.M.
7l	X^b	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	470, 45, 90	2*	$\text{X-COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ R.S. Tableau II	F.M.
7m	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	360, 15, 90	1*	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO} + \text{CH}_2=\text{CHCHO}$	(6)
7n	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	420, 30, 80	1*	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO} + \text{CH}_2=\text{CHCHO}$	J.M.B.
					2*	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	

* Température °C, temps de contact (sec), % molaire de transformation

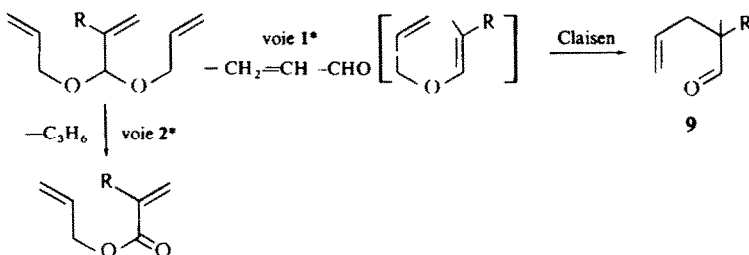
^b X = $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$

^c R.S.: réaction secondaire à partir de produit primaire marqué d'un astérisque

^d Il s'agit pour 80% des éthers de structure E, voir Tableau IX.

sa décomposition libère uniquement de l'acétate d'éthyle et de l'allylbenzène; l'oléfine formée témoigne de la migration spécifique de la double liaison en accord avec un état de transition pseudocyclique **2***. Un mécanisme produisant un radical mésomère propénylbenzène devrait conduire à l'oléfine la plus conjuguée mais nous n'avons jamais pu observer la formation de β méthylstyrène.

Les acétals diallyliques d'acroléines **7m** et **7n** donnent lieu à deux évolutions compétitives:⁶ ils conduisent d'une part normalement aux esters stables par une transition **2*** et aux propénylallyléthers instables par une transition **1***; ces derniers ne sont



pas isolés car ils se transposent totalement selon Claisen pour donner les aldéhydes γ - δ éthyléniques **9**; le cas de l'acétal **7n** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) est plus complexe encore car l'aldéhyde **9** formé est lui-même peu stable.⁹

Les transitions **1*** et **2*** sont applicables à d'autres acétals linéaires plus amplement substitués. Ainsi les acétals d' α -cyanoéthylacroléine **7g** et **7h** donnent avec d'excellents rendements le propyloxy, resp. butyloxy-1 cyanoéthyl-2 propène-1 (transition **1***). Par ailleurs le Tableau 2 décrit la pyrolyse du triallyloxy-1,1,3 butane et illustre la complexité de ces réactions pyrolytiques quand les conditions structurales adéquates sont réunies.

A 400° et avec un temps de contact court (15 sec) on forme uniquement l'allyloxy-3 butanoate d'allyle **10** mais avec un rendement faible de 20% (transition **2***); quand on veut améliorer ce rendement et qu'on se place dans des conditions plus

TABLEAU 2. PYROLYSE À 480° DU TRIALLYLOXY-1,1,3 BUTANE

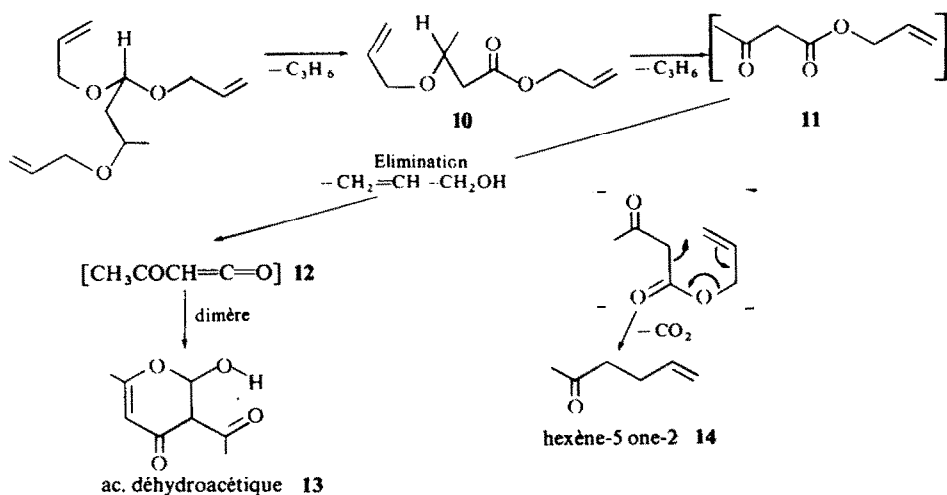
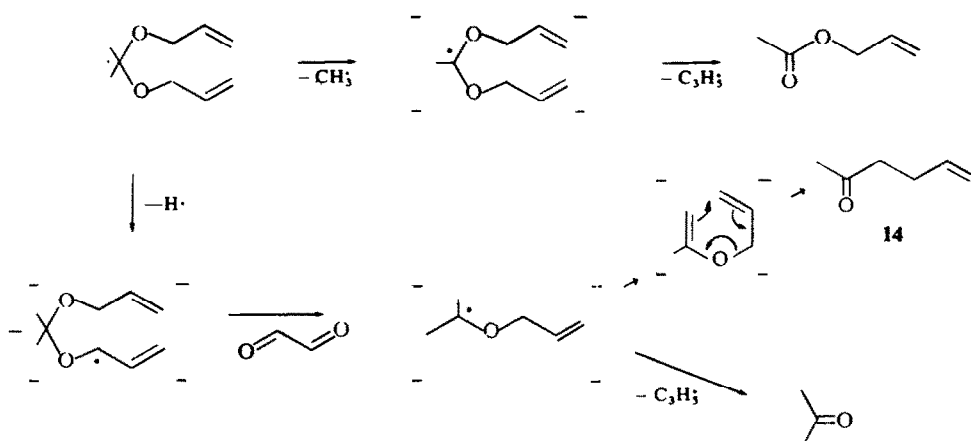


TABLEAU 3. PYROLYSE À 520° DU DIALLYLACÉTAL D'ACÉTONE



draconiennes (470°, 45 sec) il apparaît plusieurs produits nouveaux au détriment de l'ester 10. En effet ce dernier subit d'abord comme les allyléthers simples une scission sigmatropique et donne de l'acétoacétate d'allyle 11. Le fait que l'on puisse opérer de manière à produire uniquement l'ester 10 tend à démontrer que l'enchaînement allyloxy est plus réactif dans un acétal que dans un éther. L'acétoacétate 11 est apparemment fugace puisqu'il n'a pas été possible de l'isoler. Sa formation intermédiaire permet cependant d'expliquer les différents produits présents dans le pyrolysat : par élimination d'alcool allylique on forme le cétène 12 qui se dimérise en acide déhydroacétique 13; l'acétoacétate d'allyle peut également éliminer CO_2 par réarrangement pour former l'héxène-5 one-2 14 isolée elle aussi dans le pyrolysat.^{10, 11}

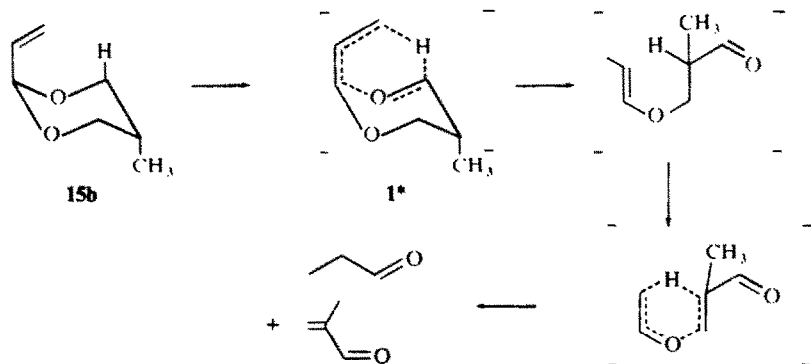
Dans cette série nous avons également engagé le diallylacétal d'acétone 7o qui ne peut conduire à une transition 2,* l'hydrogène acétalique étant remplacé par un reste méthyle. On constate par conséquent qu'aux températures et temps de contact usuels il est stable. A 450° (temps de contact 45 sec) on accède cependant à des fragmentations multiples dont rend compte le Tableau 3. L'acétate d'allyle provient de l'expulsion primaire d'un radical CH_3 suivie de celle d'un radical allyle C_3H_5 ; l'élimination radicalaire d'un hydrogène allylique suivie de départ d'acroléine explique la présence d'héxène-5 one-2 14 (par transposition de Claisen) et d'acétone (par élimination d'un radical allyle). La chaîne initiée par le départ d'un hydrogène allylique est largement prédominante, ce qui semble parfaitement logique. Cet exemple montre que des scissions radicalaires sont également possibles sur des acétals à structure allyloxy, mais que des conditions plus sévères sont nécessaires : ceci se traduit alors par des possibilités de réactions variées, contrairement à l'évolution plus spécifique observée par voie concertée.

2 Pyrolyse d'acétals cycliques

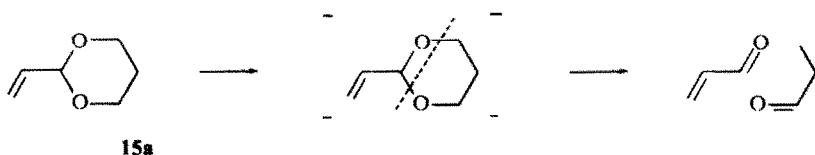
Dioxannes-1,3. L'enchaînement réactif allyloxy permettant une transition 1* ou 2* peut être introduit de deux manières dans un cycle dioxannique. Ainsi les alcényl-2 dioxannes-1,3 15 mettent en jeu le reste vinyl-2 et un des hydrogènes sur les carbones

4 ou 6 du cycle, les alcoylidène-5 alcoyl-2 dioxannes-1,3 **16**, la double liaison exocyclique en 5 et l'hydrogène acétalique en 2; enfin les alcényl-2 alcoylidène-5 dioxannes **17** offrent les deux possibilités si bien que les deux types de transition entrent en compétition. On remarque en général l'augmentation notable de la température (50° à 100°) nécessaire aux thermolyses par rapport aux acétals linéaires; ce fait est dû à la conformation particulière rigide de ces molécules qui implique une énergie d'activation plus grande. L'inconvénient de la valeur élevée du seuil thermique de réaction est l'apparition de nombreux produits secondaires provenant d'une part de scissions du type radicalaire sur le dioxanne lui-même et de l'évolution du produit primaire de réaction d'autre part; l'obtention d'une réaction propre devient difficile et nécessite une optimisation soignée entre température et temps de contact.

Les alcényl-2 dioxannes-1,3 **15** conduisent vers 540–580° aux propényloxyaldéhydes correspondants par ouverture de cycle suivant **1***. A l'instar des propényl-alcoyl-éthers, ceux-cis se fragmentent à leur tour. Pourtant, contrairement, au cas des acétals linéaires, le réarrangement des alcényl-2 dioxannes-1,3 nécessite une température telle que l'éther formé ne peut être mis en évidence:



Le cas le plus simple, celui du vinyl-2 dioxanne-1,3 **15a** ne permet pas d'affirmer avec certitude que c'est bien cette suite de réactions qui a lieu: en effet le pyrolysate se compose essentiellement d'acroléine et de propionaldéhyde qui pourraient également provenir d'une scission radicalaire du cycle:

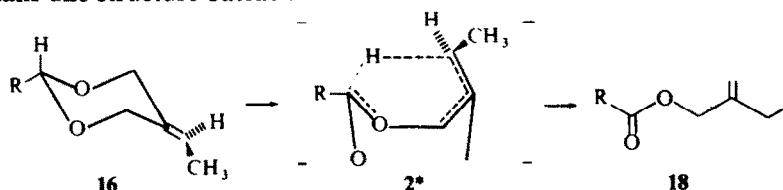


Nous avons par conséquent engagé des dioxannes convenablement substitués tels **15b** et **15c**: l'expérience confirme effectivement que la réaction procède par succession des deux réarrangements décrits plus haut car **15b** et **15c** fournissent en majeure partie et en quantités équivalentes du propionaldéhyde d'une part et de la méthacroléine resp. de la pentène-3 one-2 d'autre part; l'acroléine provenant dans les deux cas d'une scission radicalaire n'est présente qu'en faibles quantités.

Le cas des autres dioxannes de cette série est plus complexe. Les dioxannes **15d**

et **15f** sont remarquablement stables jusqu'à 580°, au delà ils se décomposent partiellement en produits volatils non identifiés. Le dioxanne **15e** libère surtout du crotonaldéhyde et du dioxanne saturé (propyl-2 dioxanne-1,3) à côté de faibles quantités des produits normalement attendus (butyraldéhyde et acroléine).

Les alcoyl-2 alcoylidène-5 dioxannes-1,3 **16** (Tableau 5) conduisent vers 500–540° aux esters **18** par ouverture du cycle dioxanique.⁵ La pyrolyse de ces dérivés est plus commode : les températures nécessaires sont un peu moins élevées, les temps de contact plus courts et les réactions secondaires moins importantes que dans le cas précédent. Il semblait a priori peu probable que ce réarrangement thermique procède par l'intermédiaire d'un pseudocycle de transition **2*** car l'appartenance de l'enchaînement allyloxy à un cycle ne favorise pas un état de transition à six centres, l'hydrogène acétalique en C₂ étant très éloigné du carbone méthylène en C₅ même dans une structure bateau :



Malgré cette situation, l'ouverture du cycle en ester semble procéder par mécanisme concerté : les dioxannes **16e** et **16f** conduisent sélectivement aux esters de méthylène-2 n-butyle qui montrent que la double liaison a migré sélectivement lors du passage du dioxanne à l'ester ; des essais de pyrolyse simultanée de **16f** à deutérium acétalique et de **16e** normal montrent que l'ester **18** (R = éthyle) n'a subi aucune incorporation de deutérium et que l'ester **18** (R = t-butyle) est deutérié sur le carbone 3 du groupe méthylène-2-butyle : ces résultats excluent l'expulsion radicalaire de l'hydrogène acétalique. Notons encore que la comparaison des taux de transformation des dioxannes **16a** à **16d** montre qu'une substitution croissante en position 2 favorise le réarrangement de façon régulière et que les esters de coupure **18** montrent une bonne stabilité. Quant aux réactions secondaires sur les dioxannes **16** eux-mêmes, elles n'apparaissent qu'au delà de 550° (présence de méthacroléine provenant d'une ouverture radicalaire du cycle).⁶

Les alcényl-2 méthylène-5 dioxannes-1,3, **17** subissent comme leur analogue linéaire **7m** deux thermolyses compétitives (6) ; ainsi **17a**, par ouverture du cycle dioxanne selon une transition **1*** produit un vinylallyléther qui se transpose totalement selon Claisen en méthyl-4 méthylène-2 glutaraldéhyde **19** :

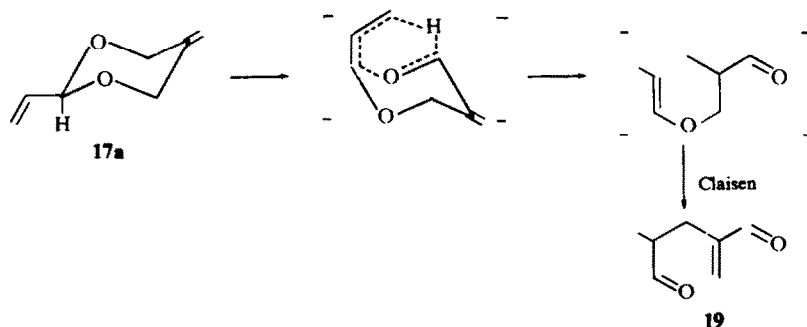
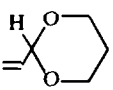
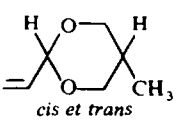
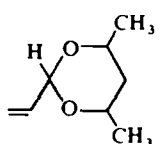
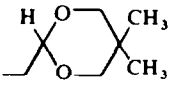
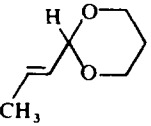
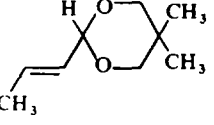
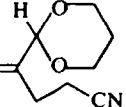


TABLEAU 4. PYROLYSE DES ALCÉNYL-2 DIOXANNES-1,3 15

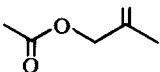
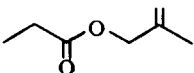
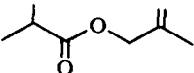
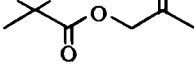
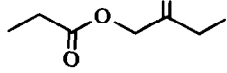
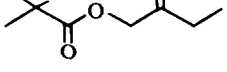
	Conditions ^a	Transitions	Produits de Pyrolyse ^b	Réf.	
15a		550,120,40	1*	$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO} \right]^*$ R.S. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	F.M.
15b	 <i>cis et trans</i>	560,120,70	1*	$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CHO} \right]^*$ R.S. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ R.A. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	F.M.
15c	 <i>trans</i>	540,120,70	1*	$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO} \right]^*$ R.S. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ R.A. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	F.M.
	<i>cis</i>	540,120,—	—	stable	
15d		600,120,30	—	stable	F.M.
15e		540,120,70	1*	$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO} \right]^*$ R.S. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ R.A. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ et dioxanne saturé	J.M.M.
15f		600,120,30	—	stable	J.M.M.
15g		480,120,50	—	c.f. ref. 9	J.M.B.

^a Température °C, temps de contact (sec), % molaire de transformation.

^b R. S. réaction secondaire sur le produit primaire marqué d'un astérisque.

R. A. réaction annexe sur le dioxanne de départ.

TABLEAU 5. PYROLYSE DES ALCOYL-2 ALCOYLIDÈNE-5 DIOXANES 1,3 16

	Conditions*	Transitions	Produits de pyrolyse	Réf.
16a	550, 45, 30	2*		J.M.M.
16b	550, 45, 40	2*		J.M.M.
16c	550, 45, 60	2*		J.M.M. et (5)
16d	550, 45, 70	2*		J.M.M.
16e	560, 45, 80	2*		F.M.
16f	550, 45, 80	2*		F.M.

* Température °C, temps de contact sec, % molaire de transformation.

Par contre, une transition 2* conduit à l'acrylate de méthallyle normalement attendu. Dans tous les cas il se forme en outre une série de produits légers provenant apparemment de réactions secondaires du dioxanne de départ ou éventuellement du dialdéhyde et de l'ester de réarrangement.

Le Tableau 6 résume l'évolution des différents dioxannes 17 en ce qui concerne les produits issus des deux transitions 1* et 2*. Dans le Tableau 7 nous reportons quelques résultats quantitatifs montrant l'importance comparée des réactions secondaires des dioxannes 16 et 17 en fonction de la température. On remarque d'abord la réactivité bien plus grande d'une structure 17 par rapport à une structure 16 (42% de 17a non transformé contre 93% pour 16b, à 500°). Cependant, si la quantité d'ester formé à partir de 16 croît avec la température, il n'en est plus de même pour 17 puisque la somme des produits issus de transitions concertées (ester + dialdéhyde) passe par un maximum d'ailleurs peu élevé. Trois raisons semblent contribuer à la fois à la disparition rapide des dioxannes 17 et à celle des produits de réaction primaires :

(1) D'une part les fragmentations radicalaires initiales sont favorisées par le caractère polyallylique des cycles de type 17.

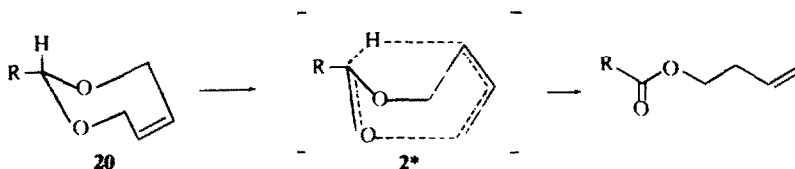
(2) D'autre part une substitution croissante du reste alcényl en position 2 défavorise

une transition cyclique conduisant au dialdéhyde : ceci expliquerait la diminution du taux de ce dernier pour **17b**; son absence totale dans le cas de **17c** renforce ces présumptions d'autant plus que ce cas peut être mis en parallèle avec celui de **15e** qui, comme nous l'avons vu plus haut, ne se réarrange que très peu suivant une transition **1***.

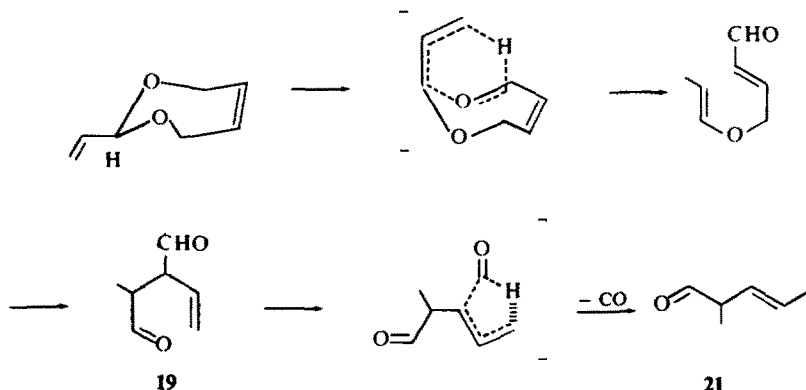
(3) Enfin le caractère insaturé aussi bien des esters que des dialdéhydes formés rend ces derniers eux-mêmes sensibles aux dégradations radicalaires et contribue ainsi à un rendement observé médiocre.

3. Généralisation des transitions **1*** et **2*** à d'autres structures allyloxy

Les dioxep-1,3 ènes-5 **20a** et **20b**, analogues des dioxannes **16** et **17** libèrent le propionate, resp. acrylate de butène-3 yle normalement attendus; le déplacement spécifique de la double liaison parle également dans ce cas en faveur d'une ouverture de cycle de type **2***



Le vinyl-2 dioxep-1,3 ène-5 **20b** donne lieu par surcroît à l'ouverture concurrente **1***: le méthyl-2 vinyl-3 succinaldéhyde **19** obtenu après transposition de Claisen n'a pu produit être isolé, car par décarbonylation immédiate, il mène au méthyl-2 pentène-3 al **21**, principal de pyrolyse à côté de l'ester :



On peut constater sur **20b** la même fragilité du cycle diallylique que sur les dioxannes **17** car dès qu'on dépasse 480° de nombreux produits légers (fragmentations) apparaissent au détriment de l'oxépène et des produits primaires d'ouverture du cycle.

La pyrolyse de l'allyloxy-2 éthoxy-6 tétrahydropyranne **22a** permet de comparer sur une seule et même molécule la réactivité thermique de deux hydrogènes acétaliques dont l'un seul peut donner une transition à six maillons avec le reste allyle. On isole effectivement avec un excellent rendement l'éthoxy-6 tétrahydropyrone-2 **23a**,

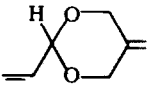
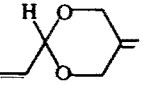
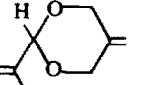
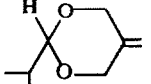
TABLEAU 6. PYROLYSE DES ALCÉNYL-2 MÉTHYLÈNE-5 DIOXANNES-1,3 17

	Conditions ^a	Transi- tions	Produits principaux de pyrolyse	Réf.
17a	550,45,70	1*		J.M.M. et 5
		2*		
17b	550,45,60	1*		J.M.M. et 5
		2*		
17c	550,45,40	1*	—	—
		2*		J.M.M.
17d	480,110,95	1*		J.M.B.
		2*		

^a Température°C, temps de contact (sec), % molaire de transformation.

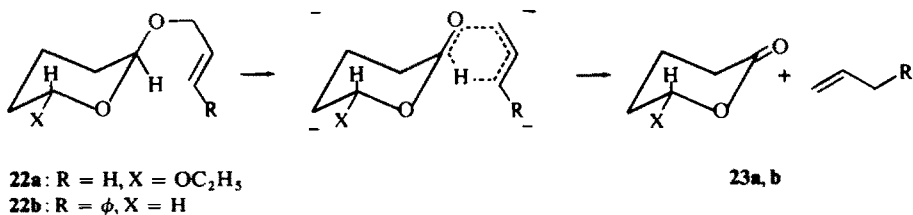
^b T.C.: Transposition de Claisen sur le vinyl-allyl éther primaire.

TABLEAU 7. COMPARAISON DES TAUX DE TRANSFORMATION DES DIOXANES 16 ET 17*

Dioxanne	Température °C	% dioxanne non isomérisé	% ester	% dialdéhyde	% ester + dialdéhyde	% produits légers
	500	42	23	18	41	17
	550	32	26	15	41	29
	600	11	15	14	29	60
	500	93	5	—	5	2
	550	60	32	—	32	9
	600	26	42	—	42	25
	500	53	18	11	29	19
	550	38	24	15	38	24
	600	3	23	—	23	74
	500	81	6	—	6	3
	550	38	45	—	45	15
	600	15	59	—	59	40

* Composition en % pondéraux dans le pyrolysats.

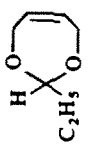


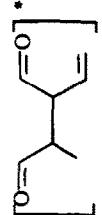

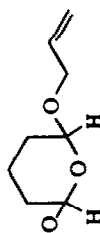
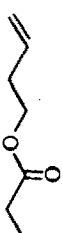

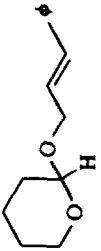


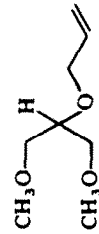
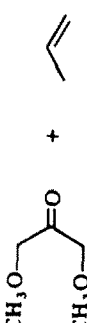

ce qui démontre par conséquent la réactivité thermique sélective de l'enchaînement acétalique allylique en C₂:



notons toutefois la faible concurrence des réactions d'élimination d'alcools (présence de 10% en poids d'un mélange équimolaire d'alcools éthylique et allylique d'une part et d'éthoxy-2 resp. allyloxy-2 dihydro-3,4 pyranne d'autre part). Afin de vérifier la migration de la double liaison lors de la scission concertée, nous avons pyrolysé le cinnamyloxy-2 tétrahydropyranne **22b**: on obtient bien la tétrahydropyrone **23b** et sélectivement l'allylbenzène; une faible réaction d'élimination se manifeste comme pour **22a** (présence d'une peu d'alcool cinnamique et de dihydro-3,4 pyranne).

Enfin, nous mentionnons la pyrolyse de l'allyloxy-2 diméthoxy-1,3 propane **24**: conçue dans un but préparatif elle devait nous permettre d'accéder de manière commode à la diméthoxy-1,3 acétone; on obtient effectivement le produit attendu avec un rendement de 40% à 510° ce qui, comparé aux résultats sur des alcoyl-allyl-éthers simples est peu élevé.^{2,3}

TABLEAU 8. GÉNÉRALISATION DES TRANSITIONS 1* ET 2*

	Conditions ^a	Transitions	Produits de pyrolyse	Réf.
 20a	500, 80, 75	2*		F.M.
 20b	480, 80, 90	1*		
		R.S. ^b	 + CO	F.M.
 22a	440, 120, 90	2*	 + 	F.M.
 22b	450, 120, 80	2*	 + 	F.M.
 24	510, 80, 70	1*	 + 	F.M.

^a Température °C, temps de contact (sec), % molaire de transformation

^b R.S. réaction secondaire sur le produit primaire marqué d'un astérisque

^c R.A. réaction annexée sur le tétrahydropyrane de départ.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 Produits de départ

Les acétals pyrolysés sont décrits dans le mémoire précédent⁷ à l'exception de :

Vinyl-2 méthyl-5 dioxanne-1,3, mélange des isomères cis et trans (F.M.). On engage à ébullition 130 g (2.3 moles) d'acroléine, 180 g (2 moles) de méthyl-2 propanediol-1,3 1.2 g d'acide *p*-toluène sulfonique et 200 ml de chlorure de méthylène. On élimine l'eau de réaction par entraînement azéotropique en 6 heures : on neutralise la solution par du carbonate de cuivre, filtre, évapore sous pression réduite le chlorure de méthylène et distille. On obtient 185 g de dioxannes (Rdt. 72%), $E_{b_{80}}$ 85–90°C, $n_D^{20} = 1.4372$.

La chromatographie gazeuse montre qu'il s'agit d'un mélange d'isomères *cis-trans* dans le rapport molaire 19/81 ; les spectres RMN et IR sont en accord avec la structure dioxannique (isomère *cis* : doublet CH_3 axial à 74 Hz, massif H acétalique axial à 292 Hz-isomère *trans* : doublet CH_3 équatorial à 41 Hz, massif H acétalique à 287 Hz).

Diméthoxy-1,3 allyloxy-2 propane (F.M.). On équipe un réacteur à quatre cols d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une thermomètre. On ajoute goutte à une fine suspension de 39 g (1 mole) d'amidure de sodium dans 150 ml de benzène 120 g (1 mole) de diméthoxy-1,3 propanol-2 prépare selon.¹² On chauffe ensuite pendant 30 minutes à 60°. on ajoute alors goutte à goutte 121 g (1 mole) de bromure d'allyle : la solution se trouble rapidement et le bromure de sodium précipite ; la réaction se continue sans chauffage. A la fin on maintient par chauffage la solution à 70–80° pendant une heure. Le bromure de sodium est filtré ; la solution benzénique est lavée trois fois à l'eau, séchée par le chlorure de calcium puis distillée. On recueille 125 g (Rdt. 78%) de diméthoxy-1,3 allyloxy-2 propane pur, $E_{b_{13}}$ = 73°, $n_D^{20} = 1.4246$, spectres IR et RMN concordants.

2 Conditions de pyrolyse

Le réacteur de pyrolyse est un tube en acier inoxydable ou en quartz, en forme d'"U", plongé dans un four thermostaté. On injecte les produits par l'intermédiaire d'une burette à piston automatique délivrant un volume constant de liquide (6 à 27 ml par heure). On assure un balayage constant du réacteur par de l'azote sec (0.1 à 0.6 l. à l'heure). Le pyrolysate est condensé directement à la sortie du tube de pyrolyse dans un petit ballon surmonté d'une réfrigérant refroidi par une circulation de méthanol à –25°.

Les conditions de pyrolyse indiquées dans les différents tableaux appellent les commentaires suivants :

- (1) L'écart maximum de température en cours de pyrolyse est de $\pm 5^\circ$ par rapport à la valeur indiquée.
- (2) Les temps de contact ont été calculés pour un acétal de masse moléculaire moyenne 150 à 500° ; il est en effet difficile d'indiquer une valeur absolue exacte pour une alimentation sous forme liquide dans un tube en U comportant deux points froids (entrée et sortie du four). Notons encore que le volume utile intervenant dans le calcul correspond à un tube rempli de billes de verre sauf pour les temps de contact élevés (120 sec) dans lequel cas le réacteur a été utilisé vide.
- (3) Les taux de transformation sont calculés en rapportant la quantité d'acétal résiduel après pyrolyse à la quantité de produit de réaction les analyses chromatographique sont faites une fois le réacteur en régime afin d'éviter au mieux les réactions produites par des parois non passivées.

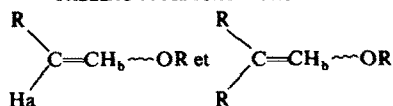
3 Analyse des pyrolysats

Les substances volatiles couramment rencontrées dans ce domaine tels que acroléine, crotonaldéhyde, méthacroléine, alcool allylique, sont caractérisées par leurs temps de rétention en chromatographie gazeuse, comparés à ceux d'échantillons témoins. En ce qui concerne les produits plus élaborés on procède à un premier fractionnement du pyrolysate brut sur une petite colonne à bande tournante ; les substances sont ensuite purifiées par chromatographie gazeuse préparative en vue de l'analyse spectroscopique. Nous avons couramment utilisé tant pour la chromatographie analytique que préparative les phases Reoplex et SE 30 sur support Chromosorb W resp. W HMDS. Nous avons travaillé à l'aide d'un modèle analytique Girdel ou Intersmat Igc 12 et préparatif Aerograph A 700. Les spectres infrarouges sont réalisés sur un appareil Perkin Elmer 21. Les spectres de RMN sont enregistrés à 60 MHz sur un spectromètre Varian A-60, le solvant, sauf indication contraire dans le texte, est le tétrachlorure de carbone ; la référence interne est le tétraméthylsilane.

(a) *Alcoxy-1 propènes, obtenus à partir de dialcoylacétals d'aldéhydes α - β éthyléniques*. Nous reportons dans le Tableau 9 différentes caractéristiques de ces éthers ; la proportion relative *cis/trans* est déterminée par évaluation en RMN des intégrations H_b (*cis*) et H_c (*trans*) et par chromatographie gazeuse.

(b) *Esters de pyrolyse provenant d'alcoylidène-5 dioxannes-1,3*. Il s'agit d'ester nouveaux soit, plus généralement, d'esters déjà décrits. Ils sont identifiés par spectroscopie IR et RMN ou par comparaison

TABLEAU 9. ALCOXY-1 PROPÈNES



Ether (acétal de départ)	Eb°C, n_D^{20} [(Litt.); Eb°C, n_D^{20}]	IR cm ⁻¹	RMN, déplacements chimique et constantes de couplage en Hz; spectre à 60 MHz dans CCl ₄ , réf. interne T.M.S. ^a
CH ₃ CH=CHOCH ₃ <i>cis/trans</i> = 33/67 (7a)	46-48/740, 1,3936 [(13), <i>cis</i> 45.5/760, 1,3908 <i>trans</i> , 47/760, 1,3901]	C=C 1655 1675	<i>trans</i> : H _a à 248 (sxt), H _b à 344 (oct), J _{ab} = 13 <i>cis</i> : H _a à 227 (qt), H _b à 318 (oct), J _{ab} = 6.5
CH ₃ CH=CHOC ₂ H ₅ <i>cis/trans</i> = 20/80 (7b)	71-76/740, 1,4040 [(13), <i>cis</i> 70/760, 1,3980 <i>trans</i> , 76/760, 1,3981]	C=C 1660 1675	<i>trans</i> : H _a à 255 (sxt), H _b à 345 (oct), J _{ab} = 12 <i>cis</i> : H _a à 232 (qt), H _b à 328 (oct), J _{ab} = 6
CH ₃ CH=CHOC ₃ H ₇ <i>cis/trans</i> = 20/80 (7c)	<i>cis</i> 94/734, 1,4064 <i>trans</i> 101/734, 1,4075 [(13), <i>cis</i> 95/760, 1,4061 <i>trans</i> 100/760, 1,4071]	C=C 1665 1680	<i>trans</i> : H _a à 277 (sxt), H _b à 367 (oct), J _{ab} = 12.5 <i>cis</i> : H _a à 254 (qt), H _b à 349 (oct), J _{ab} = 6
CH ₃ CH ₂ CH=CHOC ₂ H ₅ <i>cis/trans</i> = 15/85 (7d)	93-98/745, 1,4065 [(14) <i>trans</i> 99/760, 1,4072 <i>cis</i> 92/760, 1,4054]	C=C 1660 1675	<i>trans</i> : (15) H _a à 279 (qt), H _b à 368 (sxt), J _{ab} = 13 <i>cis</i> : (15) H _a à 257 (qd), H _b à 355 (sxt), J _{ab} = 6.5
(CH ₃) ₂ C=CHOCH ₃ (7e)	70/745, 1,4048 [(15), 72/760, 1,4039]	C=C 1700	H _b à 335 (m)
φCH ₂ CH=CHOC ₂ H ₅ <i>cis/trans</i> = 15/85 (7f)	~115/15, 1,5081	C=C 1600 1675	<i>trans</i> : H _a à 288 (qt), H _b à 377 (sxt), J _{ab} = 13 φCH ₂ à 192 (qd), J = 7 et 1.5 <i>cis</i> : H _a à 270 (qd), H _b à 357 (sxt), J _{ab} = 6 φCH ₂ à 203 (qd), J = 7 et 1.5
CH ₃ C=CHOC ₃ H ₇ ^b (CH ₂) ₂ CN Z/E = 21/79 (7g)	95-97/10, 1,4495 (Z) 1,4462 (E)	C=C 1683 C=CN 2255	E: H _b à 358 (m) Z: H _b à 355 (m)
CH ₃ C=CHOC ₄ H ₉ ^b (CH ₂) ₂ CN Z/E = 18/82 (7h)	115/9, 1,4502 (Z) 1,4478 (E)	C=C 1682 C=N 2250 (Z) 2255 (E)	E: H _b à 355 (m) Z: H _b à 352 (m)

^a qd = quadruplet, qt = quintuplet, sxt = sextuplet, oct = octuplet, m = multiplet.

^b Nomenclature Z et E d'après la proposition de J. E. Blackwood *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**, 509, l'isomère E, le moins encombré, étant prédominant.

de leurs caractéristiques physiques (n_D^{20} , spectre IR, temps de rétention en chromatographie gazeuse) avec celles d'esters témoins préparés à partir de l'acide et de l'alcool correspondants.

Pivalate de méthylène-2 butyl. Obtenu à partir de **16f**; $E_{b_{91}} = 112^\circ$, $n_D^{20} = 1.4281$; IR: $\nu_{C=O} = 1740$, $\nu_{C=C} = 1660$, $\nu_{C-O} = 1145 \text{ cm}^{-1}$; RMN: nous donnons pour ce premier ester l'interprétation du spectre dans son entier; en ce qui concerne les esters suivants, nous n'indiquerons plus que les déplacements

chimiques des protons OCH_2 et $CH_2=C$, l'allure générale étant invariablement la même. Dans ce cas

précis nous avons 18 protons à l'intégration se répartissant ainsi:

3H (t) à 65 Hz, 2H (qd) à 126 Hz, $J = 8 \text{ Hz}$ (C_2H_5); 9H (s) à 73 Hz ($(CH_3)_3C$); 2H (massif à couplage allylique faible) à 269 Hz (OCH_2); 1H (m) à 293, 1H à 299 Hz ($CH_2=C$).

Propionate de méthylène-2 butyle. Obtenu à partir de **16e**; $E_{b_{80}} = 95^\circ$, $n_D^{20} = 1.4258$; IR: $\nu_{C=O} = 1745$, $\nu_{C=C} = 1660$, $\nu_{C-O} = 1180 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 14 protons, 2H à 274 Hz (OCH_2) et 1H (m) à 297 Hz, 1H (m) à 300 Hz ($CH_2=C$).

Propionate de n butène-3 yle. Obtenu à partir de **20a**; $E_{b_{110}} = 85^\circ$, $n_D^{20} = 1.4236$; IR: $\nu_{C=O} = 1745$, $\nu_{C=C} = 1645$, $\nu_{C-O} = 1190 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 12 protons, 2H (t) à 246 Hz (OCH_2), 3H (m) entre 290 et 370 Hz, caractéristiques d'un groupe $CH_2=CH$ d'un système A B C D₂.

Acrylate de n butène-3 yle. Obtenu à partir de **20b**; $E_{b_{102}} = 83^\circ$, $n_D^{20} = 1.4308$; IR: $\nu_{C=O} = 1735$, $\nu_{C=O} = 1645$ et 1625 , $\nu_{C-O} = 1192 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 10 protons, 2H (t) à 251 Hz (OCH_2), 3H (m) entre 340 et 380 Hz, caractéristiques d'un groupe $CH_2=CH$ acrylique ABX et 3H (m) entre 290 et 390 Hz caractéristiques d'un groupe $CH_2=CH$ d'un système ABCD₂.

Acétate de méthallyle. Obtenu à partir de **16a**; $n_D^{20} = 1.4160$, $D_4^{20} = 0.9122$; produit témoin: $n_D^{20} = 1.4134$, $D_4^{20} = 0.9145$; [Litt. (16) $n_D^{20} = 1.4129$, $D_4^{20} = 0.9239$]; IR: $\nu_{C=O} = 1740$, $\nu_{C=C} = 1650$, $\nu_{C-O} = 1218 \text{ cm}^{-1}$ en accord avec le spectre du produit témoin.

Propionate de méthallyle. Obtenu à partir de **16b**; $n_D^{20} = 1.4220$, $D_4^{20} = 0.9095$; produit témoin: $n_D^{20} = 1.4164$, $D_4^{20} = 0.9130$; [Litt.¹⁶ $n_D^{20} = 1.4270$, $D_4^{20} = 0.9143$]. IR: $\nu_{C=O} = 1740$, $\nu_{C=C} = 1650$, $\nu_{C-O} = 1175 \text{ cm}^{-1}$, en accord avec le spectre du produit témoin.

Isobutyrate de méthallyle. Obtenu à partir de **16c**; $n_D^{20} = 1.4198$, $D_4^{20} = 0.9065$; produit témoin: $n_D^{20} = 1.4160$, $D_4^{20} = 0.8990$; Réf. 5; IR: $\nu_{C=O} = 1740$, $\nu_{C=C} = 1650$, $\nu_{C-O} = 1184$, 1150 cm^{-1} en accord avec le spectre du produit témoin.

Pivalate de méthallyle. Obtenu à partir de **16d**; $n_D^{20} = 1.4096$, $D_4^{20} = 0.8815$; produit témoin: $E_{b_{750}} = 154^\circ$, $n_D^{20} = 1.4078$, $D_4^{20} = 0.8840$; IR: $\nu_{C=O} = 1730$, $\nu_{C=C} = 1660$, $\nu_{C-O} = 1155 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 16 protons, 2H à 254 Hz (OCH_2), 2H (m) à 292 Hz ($CH_2=C$).

Acrylate de méthallyle. Obtenu à partir de **17a**; $n_D^{20} = 1.4420$, $D_4^{20} = 0.9254$; produit témoin: $n_D^{20} = 1.4350$, $D_4^{20} = 0.9260$. [Litt.¹⁷ $n_D^{20} = 1.4385$, $D_4^{20} = 0.9275$]; IR: $\nu_{C=O} = 1725$, $\nu_{C=C} = 1625$, $\nu_{C-O} = 1180 \text{ cm}^{-1}$, en accord avec le spectre du produit témoin.

Méthacrylate de méthallyle. Obtenu à partir de **17b** [Litt.¹⁷], polymérisation rapide; temps de rétention et IR identiques à ceux de l'ester synthétisé. IR: $\nu_{C=O} = 1725$, $\nu_{C=C} = 1635$, $\nu_{C-O} = 1160 \text{ cm}^{-1}$.

Crotonate de méthallyle. Obtenu à partir de **17c**; $n_D^{20} = 1.4563$, $D_4^{20} = 0.9182$; produit témoin: $E_{b_{742}} = 154^\circ$, $n_D^{20} = 1.4502$, $D_4^{20} = 0.9170$; IR: $\nu_{C=O} = 1725$, $\nu_{C=C} = 1650$, $\nu_{C-O} = 1170 \text{ cm}^{-1}$, en accord avec le spectre du produit témoin.

(c) *Esters ou lactones obtenus à partir de divers acétals. Tétrahydropyrone-2.* Obtenu à partir de **22b**; $E_{b_{140}} \sim 95^\circ$, $n_D^{20} = 1.4512$ [Litt.¹⁸ $E_{b_{760}} = 219^\circ$, $n_D^{20} = 1.4503$]; IR: $\nu_{C=O} = 1735$, $\nu_{C-O} = 1235 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 8 protons, 2H (t) à 257 Hz ($-CH_2O$), 2H (m) à $\sim 147 \text{ Hz}$ (CH_2CO-) et 4H (m) à $\sim 112 \text{ Hz}$ (CH_2-CH_2).

Ethoxy-6 tétrahydropyrone-2. Obtenu à partir de **22a**; $E_{b_{150}} \sim 120^\circ$, $n_D^{20} = 1.4488$; IR: $\nu_{C=O} = 1745$, $\nu_{C-O} = 1235 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 12 protons, 3H (t) à 74 Hz, 2H (m) à 224 Hz, $J = 8 \text{ Hz}$ (OC_2H_5), 4H (m) à 115 Hz (CH_2-CH_2), 2H (m) à 145 Hz (CH_2-CO), 1H (t) à 320 Hz (H acétalique).

Allyloxy-3 butanoate d'allyle. Obtenu à partir de **71**; $n_D^{20} = 1.4368$; IR: $\nu_{C=O} = 1740$, $\nu_{C=C} = 1650$, $\nu_{C-O} = 1175 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 16 protons, 3H (d) à 71 Hz, $J = 6 \text{ Hz}$ (CH_3), 1H (qt) à 228 Hz, $J = 6 \text{ Hz}$ (CH), 2 fois 3H vinyliques d'un système A B C X₂.

Cyanoéthyl-2 acrylate d'allyle. Obtenu à partir de l'acétal **7n**; $E_{b_4} = 103-105^\circ$; IR: $\nu_{C\equiv N} = 2250$, $\nu_{C=O} = 1717$, $\nu_{C=C} = 1650$, 1631 , $\nu_{C-O} = 1136$, 1192 cm^{-1} ; RMN: 11 protons, 4H (s) à 159 Hz (CH_2-CH_2), 2H (m) à 230 Hz (CH_2O), 1H à 348 Hz et 1H à 382 Hz ($CH_2=C$) et 3H entre 305 et 380 Hz caractéristiques d'un système A BCX₂ ($CH_2=CH$).

Acétate d'allyl. Obtenu à partir de **7o**; $E_{b_{745}} \sim 97^\circ$, $n_D^{20} = 1.4054$. [Lit.¹⁸ $E_{b_{760}} = 103^\circ$, $n_D^{20} =$

1-4049]; IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1745$, $\nu_{\text{C=C}}$ (faible) = 1650, $\nu_{\text{C-O}} = 1230 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 8 protons, spectre en accord avec la structure.

Propionate d'allyle. Obtenu à partir de 7i; $n_D^{20} = 1.4095$. [Litt.¹⁹ $n_D^{20} = 1.4105$]; IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1740$, $\nu_{\text{C=C}}$ (faible) = 1645, $\nu_{\text{C-O}} = 1175 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 10 protons, spectre en accord avec la structure.

(d) *Aldéhydes obtenus à partir d'acétals α - β éthyléniques. Cyanoéthyl-2 méthyl-2 pentène-4 al*. Obtenu à partir de 7n; $E_b_4 = 109^\circ$, $n_D^{20} = 1.4634$; IR: $\nu_{\text{C=N}} = 2255$, $\nu_{\text{C=O}} = 1725$, $\nu_{\text{C=C}} = 1642 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 13 protons, 3H à 67 Hz (CH_3), 3H entre 295 et 365 Hz, caractéristiques d'un système A B C D₂ ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1H à 562 Hz (H aldéhydique).

Cyanoéthyl-4 méthyl-4 méthylène-2 glutaraldéhyde. Obtenu à partir de 17d; $E_b_4 = 130-140^\circ$; IR: $\nu_{\text{C=N}} = 2250$, $\nu_{\text{C=O}} = 1723$ et 1685 (conj.), $\nu_{\text{C=C}} = 1623 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 13 protons, 3H à 65 Hz (CH_3), 1H à 372 et 379 Hz ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1H à 572 et 565 Hz (2 protons aldéhydiques).

Méthyl-4 resp. diméthyl-4,4 méthylène-2 glutaraldéhyde. Obtenus à partir des dioxannes 17a resp. 17b; cf. Réf. 5.

(e) *Divers autres produits obtenus au cours des pyrolyses. Hexène-5 one-2*. Obtenue à partir de 7l; $n_D^{20} = 1.4253$. [Litt.¹⁸, $n_D^{20} = 1.4213$]; IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1720$, $\nu_{\text{C=C}} = 1645 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 10 protons, 3H (s) à 124 Hz (CH_3), 4H (m) à ~ 140 Hz (CH_2-CH_2), 3H entre 280 et 360 Hz, caractéristiques d'un système A B C D₂ ($\text{CH}_2=\text{CH}$).

Méthyl-2 pentène-3 al. Obtenu à partir de 20b; $n_D^{20} = 1.4482$; IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1725$, $\nu_{\text{C=C}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 10 protons, 3H (d) à 68 Hz (CH_3-CH), 3H (m) à 105 Hz ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}$), 1H (qt) à 178 Hz, 2H entre 310 et 360 Hz ($\text{CH}=\text{CH}$), 1H (d) à 576 Hz (H aldéhydique).

Pentène-3 one-2. Obtenue à partir de 15c; $E_b_{7,45} \sim 114^\circ$, $n_D^{20} = 1.4350$. [Litt.¹⁸; $E_b_{7,60} = 122^\circ$, $n_D^{20} = 1.4390$]; IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1685$, $\nu_{\text{C=C}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 8 protons, 3H (2d) à 118 Hz, $J = 6.5$ et 1.5 Hz ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$), 3H (s) à 130 Hz (CH_3CO), 1H (2 qd) à 360 Hz, $J = 16$ et 1.5 Hz, 1H (2 qd) à 407 Hz, $J = 16$ et 6.5 Hz.

Phényl-3 propanal. Obtenu à partir de 7f; $E_b_{12} \sim 105^\circ$, $n_D^{20} = 1.5274$ [Litt.¹⁸, $E_b_{7,60} = 280$]; IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1735 \text{ cm}^{-1}$; RMN: 10 protons, 4H à ~ 165 Hz (CH_2-CH_2), 5H (s) à 430 Hz (C_6H_5), 1H (t) à 574 Hz (H aldéhydique).

Diméthoxy-1,3 acétone. Obtenue à partir de 24; $E_b_{2,9} = 95^\circ$, $n_D^{20} = 1.4195$. [Litt.¹²; $E_b_{1,8} = 78^\circ$, $n_D^{20} = 1.4174$]; IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1742$, $\nu_{\text{C-O}} = 1105$ et 1205 cm^{-1} ; RMN: 10 protons, 6H (s) à 202 Hz (CH_3) et 4H (s) à 244 Hz (CH_2).

Acide déhydroacétinique. Obtenu à partir de 7i; $F = 108^\circ$. [Litt.¹⁸ $F = 109^\circ$], spectre IR et RMN concordants.

BIBLIOGRAPHIE

- R. A. Malzahn, *Diss. Abstr.* **23**, 2698 (1963).
- R. C. Cookson et S. R. Wallis, *J. Chem. Soc. (B)*, 1245 (1966).
- M. J. Molera et E. Ariza, *Ann. Real. Soc. Espana* **56B**, 851 (1960).
- H. Chafetz, U.S.P. 3.079.429 (1963).
- F. Weiss, A. Isard et R. Bensa, *Bull. Soc. Chim.* 1358 (1965).
- F. Weiss, A. Lantz et A. Isard, *Ibid.* 3215 (1965).
- F. Mutterer, J. M. Morgen, J. M. Biedermann, J. P. Fleury et F. Weiss, *Ibid.*, sous presse.
- M. J. Molera et J. A. Lopez Quitos, *Ann. Real. Soc. Espana* **54B**, 137 (1958).
- J. M. Biedermann, Thèse Strasbourg, 1968.
- A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.* **12**, 875 (1967).
- W. Kimel et A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1992 (1943).
- H. R. Henze et B. G. Rogers, *Ibid.* **61**, 434 (1939).
- W. Rottig et O. Liethen, brev. allemand 1.019.090, (1957).
- J. C. Martin, V. Wilson Goodlett et R. D. Burpitt, *J. Org. Chem.* 4309 (1965).
- M. Farina, M. Peraldo et G. Bresnan, *Chem. & Ind.* **42**, 967 (1960).
- J. D. Ryan et F. B. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* 3469 (1940).
- C. H. Fischer, C. E. Rehberg et L. T. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 766 et 1005 (1943).
- Handbook of chemistry and physics*, 48^e Ed. 1967-1968.
- G. H. Jeffery et A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* 663 (1948).