



## Etude de la Thermolyse de Peroxyacétals et Peroxycétals

Catherine Helgorsky, Annie Saux, Marie Degueil-Castaing et Bernard Maillard\*

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, associé au CNRS URA 35, Université  
Bordeaux 1, F-33405 TALENCE-CEDEX, France (Fax 33 56 84 69 94).

**Résumé-** La thermolyse des dérivés peroxydiques de formule  $R^1CH(OR^2)OOR^3$  et  $R^1(Me)C(OMe)OOR^3$  a été étudiée à travers l'analyse des produits de leur décomposition. Alors que les groupes  $R^1$  et  $R^3$  influencent la nature des produits formés ou leurs proportions,  $R^2$  est sans effet important. Ils se dégradent par la seule homolyse de la liaison O-O si l'on excepte le cas des peroxyacétals portant un groupe  $R^3$  dont le carbone lié à l'oxygène possède un atome d'hydrogène. Dans le cas de ces composés il y a compétition entre l'homolyse de la liaison O-O et un processus concerté d'élimination de dihydrogène. Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd

### INTRODUCTION

La faible stabilité de la liaison oxygène-oxygène des dérivés peroxydiques en fait des amorceurs radicalaires potentiels<sup>1</sup>. En effet, la rupture homolytique de cette liaison engendre des radicaux oxyles capables de s'additionner à la double liaison d'un alcène, d'arracher un atome d'hydrogène...<sup>2</sup>. Toutefois, cette première réaction n'est pas toujours efficace puisque ces radicaux électrophiles ne s'additionnent que très lentement sur les doubles liaisons pauvres en électrons<sup>3</sup>, préférant notamment arracher les atomes d'hydrogènes allyliques<sup>4</sup>.

Néanmoins, les radicaux oxyles peuvent engendrer, par  $\beta$ -scission, des radicaux alkyles nucléophiles beaucoup plus efficaces dans leurs réactions sur les doubles liaisons pauvres en électrons<sup>5</sup>. Les peroxyacétals du type  $R^1CH(OR^2)OOR^3$  et les peroxycétals  $R^1(Me)C(OMe)OOR^3$ , dont nous avons étudié la stabilité<sup>6</sup>, peuvent donc présenter un intérêt en tant qu'amorceurs de polymérisation. Nous avons donc décidé de compléter l'étude de la thermolyse de tels dérivés peroxydiques abordée<sup>7,8</sup>, il y a quelques années, à la suite de la publication d'un article de Huyser et Ordway<sup>9</sup> sur l'étude des produits de la thermolyse du 1-butoxy-1-(1,1-diméthyléthylperoxy)éthane dans le cumène et le t-butylbenzène (fig.1). En effet, afin d'expliquer la présence d'acétate de butyle dans les produits de décomposition, ces auteurs avaient invoqué un mécanisme correspondant à une décomposition induite du peroxyacétal par les radicaux t-butoxyles créés

dans le milieu lors de la thermolyse. Ces résultats nous ayant paru en opposition avec ceux que nous avons précédemment obtenus dans la réactivité des radicaux t-butoxy vis-à-vis des acétals cycliques et des alkylbenzènes<sup>10</sup>, nous avons réalisé une étude cinétique de la décomposition thermique de ce composé par Analyse Enthalpique Différentielle (AED). Nous avons ainsi montré<sup>7</sup> que ce mécanisme ne pouvait à lui seul expliquer la formation de l'acétate de butyle. La production de cet ester par dismutation dans la cage de solvant des deux radicaux oxydes issus de la décomposition spontanée du peroxyacétal étudié (fig 1) a donc été proposée. Une étude similaire à partir de peroxyacétals cycliques<sup>8</sup> a confirmé un tel mécanisme.

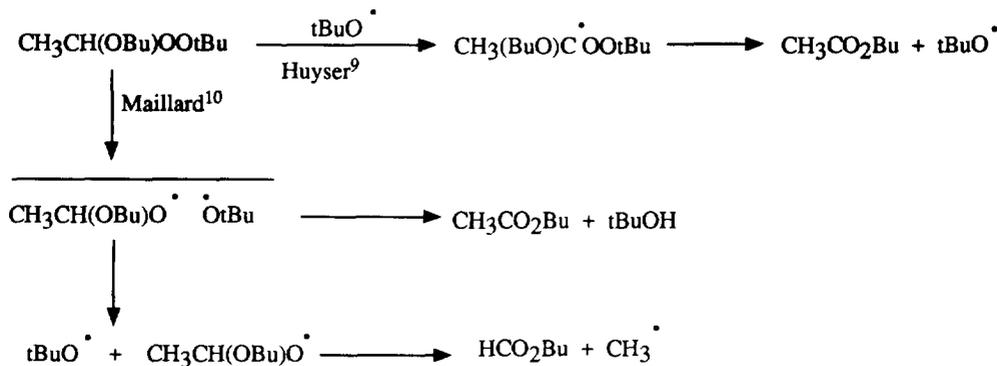


Figure 1

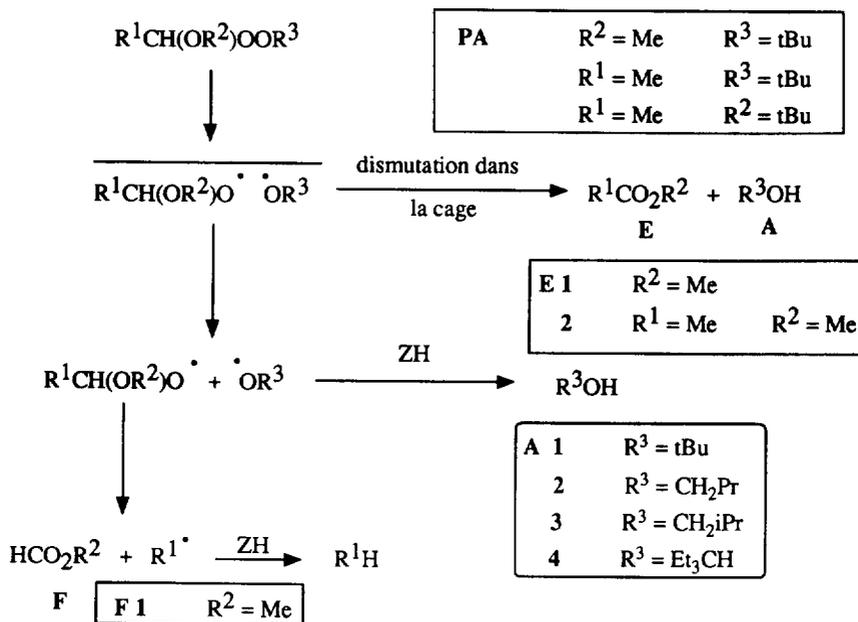
Nous avons donc voulu examiner l'influence de la structure du peroxyacétal sur l'évolution des radicaux oxydes tant sous forme de paire, aussitôt après rupture de la liaison O-O, qu'à l'état libre, après avoir quitté la cage de solvant. En effet, de cette compétition dépendra l'efficacité de ces amorceurs potentiels. Nous décrirons donc dans ce mémoire l'étude de la thermolyse de peroxyacétals  $\text{R}^1\text{CH}(\text{OR}^2)\text{OOR}^3$  et des peroxyacétals  $\text{R}^1(\text{Me})\text{C}(\text{OMe})\text{OOt-Bu}$ .

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 1. PEROXYACETALS

#### 1.1. 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxyalcanes ( $\text{R}^2 = \text{Me}$ , $\text{R}^3 = \text{t-Bu}$ )

Les principaux produits de dégradation de ces peroxyacétals sont le formiate de méthyle F1, l'alcanoate de méthyle E1 et le t-butanol A1. Les mécanismes de formation des divers produits, rassemblés dans la figure 2, traduisent leur obtention par la seule décomposition spontanée du dérivé peroxydique. En effet, sur la base de l'étude par Analyse Enthalpique Différentielle de la thermolyse des peroxyacétals dans le mélange diphénylméthane-triphénylméthane<sup>6</sup>, nous avons éliminé la possibilité de formation de l'alcanoate de méthyle E1 par le mécanisme de décomposition induite proposé par Huyser et Ordway<sup>9</sup>. Le tracé du degré d'avancement de la réaction en fonction de la température a prouvé qu'il n'y avait pas de décomposition induite du peroxyacétal lors de sa thermolyse dans le solvant utilisé, même pour une décomposition effectuée à des concentrations de dérivé peroxydique supérieures à 0,1 M. Ce résultat est en accord avec la plus grande labilité des hydrogènes du solvant (triphénylméthane et diphénylméthane) que des hydrogènes allyliques<sup>11</sup>, de réactivité voisine de celle des hydrogènes acétaliques<sup>10</sup>.



PA	R <sup>2</sup> = Me	R <sup>3</sup> = tBu
	R <sup>1</sup> = Me	R <sup>3</sup> = tBu
	R <sup>1</sup> = Me	R <sup>2</sup> = tBu

Figure 2

Les pourcentages des esters formés **F1** et **E1** lors de la thermolyse de cette famille de peroxyacétals sont rassemblés dans le tableau 1. Pour l'ensemble des composés étudiés dans ce travail, le rendement en *t*-butanol **A1**, relativement au peroxyacétal décomposé, varie entre 70% et 90%, les résultats n'étant pas toujours reproductibles en raison de sa dégradation thermique.

L'analyse des résultats du tableau 1 montre que le rendement en formiate de méthyle **F1** augmente avec l'encombrement du substituant alkyle R<sup>1</sup> alors que celui en alcanolate de méthyle **E1** diminue. Compte tenu des mécanismes proposés figure 2, ces résultats peuvent être expliqués par :

- une plus grande efficacité de la β-scission avec l'augmentation de la stabilité du radical alkyle éliminé R<sup>•</sup>. Dans ces conditions, la réaction de dismutation dans la cage de solvant entre deux radicaux s'en trouvera défavorisée expliquant la diminution du rendement en alcanolate de méthyle observée

- une diminution de la réaction de dismutation. En effet, on peut considérer que l'atome d'hydrogène porté par le carbone acétalique est d'autant moins accessible que le groupement R<sup>1</sup> est volumineux, ce qui diminuerait l'importance de la réaction de dismutation dans la cage de solvant.

Si on considère les résultats enregistrés avec les peroxydes **PA2** et **PA4** nous voyons qu'ils diffèrent fortement. Dans l'hypothèse raisonnable d'effets stériques voisins pour les substituants R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>OMe et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, les rendements de formation des produits de dismutation, respectivement 8% et 35%, montrent que ce n'est vraisemblablement pas ce paramètre qui gère la formation des deux esters **F1** et **E1** dans la décomposition des peroxyacétals. Par contre, si l'on considère les différences de stabilité des radicaux <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> et <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>OMe, on en déduit que les résultats enregistrés traduisent l'influence prépondérante du substituant sur la facilité de β-scission.

En ce qui concerne l'amorçage d'une réaction radicalaire par la décomposition de ces dérivés peroxydiques, nous voyons que les composés produisant une quantité importante d'alcanolate de méthyle devraient être les moins efficaces puisque cet ester correspond à la disparition du peroxyacétal par réaction des radicaux initialement formés dans la cage de solvant. Les peroxyacétals **PA2** et **PA8** apparaissent donc

comme les meilleurs amorceurs potentiels de polymérisation radicalaire de cette famille car 90% du peroxyacétal initial libère dans le milieu des radicaux alkyles et alcoyles susceptibles de réagir.

Tableau 1 : Rendements de formation des produits de réaction relativement au peroxyacétal  $R^1CH(OMe)OObu$  décomposé à 120°C dans le mélange  $Ph_3CH - Ph_2CH_2$

	$R^1$	$HCO_2Me$ (F1)	$R^1CO_2Me$ (E1)
PA1	Me	58%	42%
PA2	$CH_2OMe$	92%	8%
PA3	Et	62%	38%
PA4	Pr	65%	35%
PA5	Bu	69%	31%
PA6	iPr	75%	25%
PA7	iBu	65%	35%
PA8	tBu	87%	13%

### 1.2. 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-alcoxyéthanes ( $R^1 = Me, R^3 = t-Bu$ )

La thermolyse des composés PA1 et PA9, réalisée dans les mêmes conditions que celles des 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxyalcanes, conduit aux esters E2 et F2 (tableau 2). Lors de l'étude de la thermolyse du 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-éthoxyéthane à 125°C, 140°C et 150°C dans le phtalate de dibutyle, Manigand<sup>12</sup> a observé la formation du formiate d'éthyle et de l'acétate d'éthyle avec des rendements respectifs de 53% et 47% quelle que soit la température de décomposition et donc voisins de ceux observés dans cette étude.

Tableau 2 : Rendements de formation des produits de décomposition relativement au peroxyacétal  $MeCH(OR^2)OObu$  décomposé après thermolyse à 120°C dans le mélange  $Ph_3CH - Ph_2CH_2$

	$R^2$	$HCO_2R^2$ (E2)	$MeCO_2R^2$ (F2)
PA1	Me	58%	42%
PA9	tBu	57%	43%

L'ensemble de ces résultats montre que la nature du groupement  $R^2$  ne paraît influencer de façon significative ni le réarrangement du radical alcoxyalcoyle ni la réaction de dismutation dans la cage de solvant entre ce dernier et le radical t-butoxyle.

### 1.3. 1-(alkylperoxy)-1-méthoxyéthanés ( $R^1 = \text{Me}$ , $R^2 = \text{Me}$ )

L'analyse des produits de décomposition des peroxyacétals **PA1**, **PA10**, **PA11** et **PA12** semble indiquer une différence de comportement du dérivé peroxydique selon que  $R^3$  est un substituant alkyle tertiaire ou non (tableau 3). En effet, si dans le cas de **PA1** et **PA10** on observe la seule formation des formiate de méthyle **F1** et acétate de méthyle **E3**, pour les composés **PA11** et **PA12** ( $R^3 = \text{CH}_2\text{R}$ ) on identifie aussi des quantités importantes de butanal ( $R = \text{Pr}$ ) ( $\text{Rdt} = 63\%$ ) et d'isobutanal ( $R = \text{iPr}$ ) ( $\text{Rdt} = 67\%$ ). Par contre, les butanol et isobutanol **A2** et **A3** sont obtenus avec des rendements nettement inférieurs (29% et 18%) à ceux du t-butanol **A1** et du 1,1-diéthylpropanol **A4**, respectivement formés à partir de **PA1** et **PA10**.

Tableau 3 : Rendements de formation des produits de décomposition relativement au peroxyacétal  $\text{MeCH}(\text{OMe})\text{OOR}^3$  décomposé à  $120^\circ\text{C}$  dans le mélange  $\text{Ph}_3\text{CH} - \text{Ph}_2\text{CH}_2$

	$R^3$	$\text{HCO}_2\text{Me}$ <b>F1</b>	$\text{MeCO}_2\text{Me}$ <b>E3</b>	$R^3\text{OH}$ <b>A</b>	Aldéhyde <b>C1 ou C2</b>
<b>PA1</b>	tBu	57%	42%	90%	0%
<b>PA10</b>	$\text{C}(\text{Et})_3$	53%	47%	92%	0%
<b>PA11</b>	Bu	19%	83%	29%	63%
<b>PA12</b>	iBu	25%	80%	18%	67%

Dans le cas des peroxyacétals possédant un groupe  $R^3$  tertiaire, les produits de réaction sont formés en quantités voisines (tableau 3). La nature du groupe  $R^3$  n'influence donc pas de façon significative le taux de dismutation entre le radical alcoxyalcoyle et le radical oxyle  $^*\text{OR}^3$  dans la cage de solvant.

Pour les dérivés peroxydiques **PA11** et **PA12**, l'aldéhyde identifié ne peut provenir de la décomposition spontanée homolytique du peroxyacétal. En effet, on ne peut envisager la formation de ce produit par dismutation des radicaux oxyles dans la cage de solvant (figure 3) en raison de l'absence de méthanol parmi les produits de réaction). Ces aldéhydes sont vraisemblablement formés par un mécanisme de décomposition concerté (figure 4) similaire à celui décrit par Colombani et coll.<sup>13</sup> ou Durham et coll.<sup>14</sup>, respectivement dans le cas de la thermolyse de peroxyacétals insaturés et d'hémiperoxyacétals.

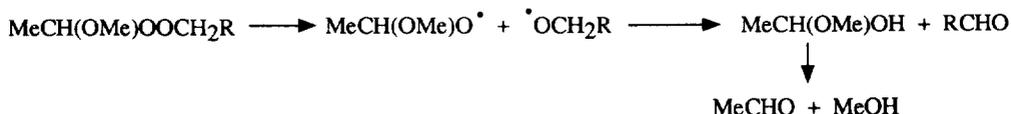


Figure 3

Afin de vérifier la validité de la formation des produits de réaction par les deux mécanismes

compétitifs (homolyse de la liaison O-O (1) et élimination de dihydrogène (2)) un bilan de l'origine de chacun d'eux a été effectué :

- le pourcentage de la décomposition spontanée avec dégagement de dihydrogène est égal au pourcentage en aldéhyde C car celui-ci provient uniquement de la voie (2) soit, 63% pour PA11 et 67% pour PA12

- le pourcentage de la décomposition spontanée homolytique correspond à la somme des pourcentages en produits issus du réarrangement par  $\beta$ -scission du radical alcoyalcoxy (HCO<sub>2</sub>Me F1) et de la dismutation entre ce radical et le radical t-butoxyle dans la cage de solvant (MeCO<sub>2</sub>Me E3) soit :

% de décomposition spontanée homolytique (1) = % F1 + (% E3 - % C) soit 39% pour PA11 et 38% pour PA12.

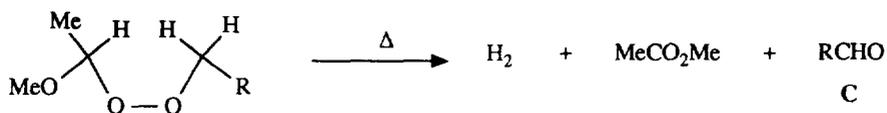


Figure 4

En effet, l'acétate de méthyle E3 étant formé par les deux processus de décomposition, son pourcentage dans la décomposition (2) correspond au pourcentage en aldéhyde C et par conséquent dans la décomposition (1) au pourcentage global en acétate de méthyle E3 auquel on retranche le pourcentage en aldéhyde C. L'obtention de valeurs voisines de 100% pour la somme de ces deux pourcentages est un argument supplémentaire démontrant l'existence de ces deux seuls mécanismes dans la disparition de ces peroxyacétals lors de leur thermolyse. La décomposition spontanée avec formation de dihydrogène de ces peroxyacétals est donc plus importante que la décomposition homolytique.

L'efficacité d'un composé en tant qu'amorceur de polymérisation radicalaire est illustrée par le nombre de radicaux formés capables de réagir sur le monomère. Pour les composés PA11 et PA12, parmi les produits de décomposition, seule la formation de formiate de méthyle s'accompagne de la création d'un radical "actif". On peut affirmer que ces peroxyacétals seront de mauvais amorceurs de polymérisation radicalaire à 120°C car seulement 19 à 25% du composé initial peuvent mener à des radicaux capables de démarrer un processus radicalaire en chaîne.

## 2. PEROXYCETALS

Les principaux produits de la thermolyse des 2-methoxy-2-(1,1-diméthyléthylperoxy)alcanes R<sup>1</sup>(Me)C(OMe)OOt-Bu et leurs rendements de formation relativement au peroxyacétal PC décomposé sont décrits tableau 4. Comme cela a été indiqué plus haut, le t-butanol est identifié dans les produits de réaction avec des rendements variant de 70 à 90%, suite à sa dégradation dans le milieu. On observe à côté de ces produits, dans la plupart des cas, la formation de la cétone ayant donné naissance au peroxyacétal et de méthanol ainsi que l'hydroperoxyde de 1,1-diméthyléthyle. Ces produits, formés avec des rendements inférieurs à 5%, si l'on excepte les cas des dérivés PC1 (de l'ordre de 40%) et PC2 (de l'ordre de 15%) sont vraisemblablement issus de l'hydrolyse du peroxyacétal. L'observation plus importante de ce phénomène dans le cas des peroxyacétals PC1 et PC2 s'accorde avec les résultats de l'étude de l'hydrolyse des cétales par Wiberg et coll.<sup>15</sup> qui identifient une hydrolyse plus importante pour les dérivés des cétones possédant des groupes alkyles les moins encombrants. La non-observation de ce phénomène dans le cas des peroxyacétals n'est pas surprenante si l'on se réfère aux auteurs précédents qui ont noté une plus grande difficulté



possède un hydrogène sur le carbone en  $\alpha$  de la liaison peroxydique, il y a compétition entre la décomposition homolytique et une décomposition concertée avec élimination de dihydrogène. En ce qui concerne le groupe  $R^1$ , il a une influence sur le réarrangement par  $\beta$ -scission du radical alcoyalcoyle  $R^1(\text{MeO})\text{CHO}^\bullet$  puisque, plus  $R^{1\bullet}$  est stabilisé, plus la  $\beta$ -scission est favorisée et moins la réaction de dismutation dans la cage de solvant entre les radicaux oxydes initiaux intervient.

Pour les peroxycétales, les produits majoritaires issus de la thermolyse sont les deux esters correspondant aux deux réarrangements possibles par  $\beta$ -scission du radical alcoyalcoyle  $R^1\text{MeC}(\text{OMe})\text{O}^\bullet$  avec obtention d'un radical alkyle ( $R^{1\bullet}$  et  $\text{CH}_3^\bullet$ ). Plus le radical  $R^{1\bullet}$  est stabilisé, plus son élimination est favorisée.

Parmi ces composés, les plus efficaces comme amorceurs de polymérisation radicalaire semblent être les peroxycétales car, ni la réaction de dismutation dans la cage de solvant, ni la dégradation du dérivé peroxydique avec formation de dihydrogène n'ont lieu. Toutefois les dérivés des cétones sont plus difficiles à synthétiser et sont plus facilement hydrolysés que ceux des aldéhydes, ce qui peut poser un problème lors d'un processus de polymérisation en milieu aqueux.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### TECHNIQUES GENERALES

#### *Chromatographies :*

Les analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été réalisées à l'aide de chromatographes :

- VARIAN 3300, colonne capillaire DB23 (JW) - 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  équipé d'un ordinateur PE NELSON 1020. Les dosages ont été effectués en faisant appel à la méthode de l'étalon interne.

- INTERSMAT IGC 120 FL, équipé d'une colonne mégabore DB5 (JW) - 30 m x 0,5 mm x 1,5  $\mu\text{m}$  et d'un intégrateur VARIAN 4400.

Des plaques de gel de silice sur feuillet plastique SCHLEICHER et SCHUELL 254 (épaisseur du gel 0,25 mm) et des plaques de gel d'alumine sur feuillet plastique MERCK 60F 254 (épaisseur du gel 0,2 mm) ont été utilisées pour les analyses chromatographiques en couche mince.

Les produits ont été purifiés sur colonne de gel de silice (SDS 200-400 mesh) ou d'alumine (MERCK 90 AKTIV 70-230 mesh, désactivée par 6% d'eau).

#### *RMN :*

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un HITACHI-PERKIN-ELMER R 24B fonctionnant à 60 MHz et un BRUKER AC 250 fonctionnant à 250 MHz. Le solvant utilisé est précisé dans la description des spectres. Le tétraméthylsilane (TMS) ( $\delta = 0$  ppm) ou le chloroforme ( $\delta = 7,27$  ppm) ont été choisis comme référence interne. Les déplacements chimiques ont été recalculés à partir du TMS ( $\delta = 0$  ppm). Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 250 fonctionnant à 62,9 MHz. Les solvants servant de référence interne sont le chloroforme deutérié ( $\delta = 77,1$  ppm) ou le benzène deutérié ( $\delta = 128,0$  ppm). Les déplacements chimiques ont été recalculés à partir du TMS ( $\delta = 0$  ppm).

#### *Dosage des dérivés peroxydiques :*

Le dosage de l'oxygène actif des dérivés peroxydiques a été réalisé par la méthode de Wheeler<sup>16</sup> de manière à estimer le taux de pureté des produits synthétisés. Tous les composés étudiés ont été obtenus avec

des degrés de pureté supérieurs à 95%.

### MATIERES PREMIERES ET SOLVANTS

Tous les solvants cités sont d'origine commerciale et ont été distillés avant utilisation. Le diphenylméthane est purifié avant emploi par distillation sous pression réduite ( $E_{b_{0,5}} = 80^\circ$ ). Le triphenylméthane est purifié sur colonne de gel de silice avec l'éther de pétrole (fraction 40-60°) comme solvant d'élution. Ces composés sont conservés sous azote et à l'abri de la lumière.

Tous les produits dont la synthèse n'est pas mentionnée ont été fournis par ALDRICH.

L'hydroperoxyde de 1,1-diméthyléthyle est un produit FLUKA livré en solution à 80 % dans le peroxyde de bis(1,1-diméthyléthyle). Par distillation, on élimine le peroxyde (distillation jusqu'à avoir en tête de colonne une température de 40°, le vide étant de 30 mm Hg) ; l'hydroperoxyde est ainsi obtenu avec un degré de pureté supérieur à 95% (pourcentage déterminé par dosage iodométrique). Les hydroperoxydes de butyle, de 2-méthylpropyle, de 1,1-diéthylpropyle ont été respectivement préparés selon<sup>17,18,19</sup>.

### SYNTHESE DES PEROXYACETALS ET PEROXYCETALS

#### *Réaction de transacétalisation entre un acétal et un hydroperoxyde*

On additionne, goutte à goutte à 0°C, 0,03 mole d'hydroperoxyde à un mélange contenant 0,033 mole d'acétal ou de cétal (commercial ou préparé in situ par réaction du composé carbonylé avec l'orthoformiate de triméthyle en présence d'APTS) et une quantité catalytique d'APTS. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie en phase gazeuse. Après addition d'éther, la solution est lavée avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

#### • 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxyéthane (PA1)

Rdt = 40 % Eluant : éther de pétrole / éther : 90 / 10. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 4,63 q (J = 5,6 Hz), 1H [CHCH<sub>3</sub>] ; 3,18 s, 3H [CH<sub>3</sub>O] ; 0,98 d (J = 5,6 Hz), 3H [CH<sub>3</sub>CH] ; 0,95 s, 9H [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 104,08 ; 79,74 ; 55,41 ; 26,15 ; 17,57.

#### • 1,2-diméthoxy-1-(1,1-diméthyléthylperoxy)éthane (PA2)

Rdt = 50 % Eluant : éther de pétrole / éther : 90 / 10. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 4,83 t, (J = 5,1 Hz) 1H [CHCH<sub>2</sub>] ; 3,48 s, 3H [CH<sub>3</sub>OCH] ; 3,44-3,40 m, 2H [CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>] ; 3,31 s, 3H [CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>] ; 1,19 s, 9H [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 105,56 ; 80,59 ; 71,56 ; 59,31 ; 56,75 ; 26,33.

#### • 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxypropane (PA3)<sup>20</sup>

Rdt = 52 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 4,62 t (J = 5,8 Hz), 1H [CHCH<sub>2</sub>] ; 3,43 s, 3H [CH<sub>3</sub>O] ; 1,62-1,52 m, 2H [CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>] ; 1,18 s, 9H [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C] ; 0,87 t (J = 7,5 Hz), 3H [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>]. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 100,41 ; 79,93 ; 56,04 ; 26,26 ; 25,12 ; 9,02.

#### • 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxybutane (PA4)

Rdt = 70 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 4,71 t (J = 5,6 Hz), 1H [CHCH<sub>2</sub>] ; 3,44 s, 3H [CH<sub>3</sub>O] ; 1,57-1,3 m, 4H [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH] ; 1,18 s, 9H [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C] ; 0,80 t (J = 7,3 Hz), 3H [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>]. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 107,35 ; 80,16 ; 56,16 ; 34,05 ; 26,41 ; 18,17 ; 13,90.

#### • 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxypentane (PA5)<sup>21</sup>

Rdt = 84 % Eluant : ther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 4,72 t (J

= 5,7 Hz), 1H [ $\underline{\text{CH}}\text{CH}_2$ ]; 3,47 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1,56-1,47 m, 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}$ ]; 1,30-1,21 m, 4H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1,21 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0,88-0,81 m, 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ]. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 107,59 ; 80,20 ; 56,18 ; 31,71 ; 26,44 ; 27,13 ; 22,54 ; 13,90.

• **1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxy-2-méthylpropane (PA6)**

Rdt = 65 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 4,39 d (J = 6,1 Hz), 1H [ $\underline{\text{CH}}\text{OO}$ ]; 3,46 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1,87-1,79 m, 1H [ $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1,19 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0,87 d (J = 6,8 Hz) et 0,85 d (J = 6,8 Hz), 6H [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ]. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 111,33 ; 80,17 ; 57,34 ; 31,19 ; 26,41 ; 17,92 ; 17,66.

• **1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxy-3-méthylbutane (PA7)**

Rdt = 30 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 4,76 t (J = 6 Hz), 1H [ $\underline{\text{CHO}}\text{CH}_3$ ]; 3,42 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1,68-1,42 m, 3H [ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1,18 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0,85 m, 6H [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ]. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 106,27 ; 79,86 ; 56,07 ; 40,62 ; 26,35 ; 24,38 ; 22,80 ; 22,47.

• **1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxy-2,2-diméthylpropane (PA8)**

Rdt = 84 % Eluant : éther de pétrole / éther : 97 / 3. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 4,32 s, 1H [ $\underline{\text{CH}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 3,54 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1,19 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ ]; 0,87 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 113,36 ; 80,48 ; 59,91 ; 36,34 ; 26,46 ; 25,32.

• **1-(1,1-diéthylpropylperoxy)-1-méthoxyéthane (PA10)**

Rdt = 75 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 4,87 q (J = 5,6 Hz), 1H [ $\underline{\text{CH}}\text{CH}_3$ ]; 3,42 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1,43 q (J = 7,4 Hz), 6H [ $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1,21 d (J = 5,6 Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 0,77 t (J = 7,45 Hz), 9H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ]. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 103,73 ; 86,33 ; 55,36 ; 25,53 ; 17,83 ; 7,47.

• **1-butylperoxy-1-méthoxyéthane (PA11)**

Rdt = 70 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 4,89 q (J = 5,6 Hz), 1H [ $\underline{\text{CH}}\text{CH}_3$ ]; 3,97 t (J = 6,5 Hz), 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ]; 3,41 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1,52-1,32 m, 4H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1,25 d (J = 5,6 Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 0,86 t (J = 7,2 Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ]. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 104,09 ; 65,80 ; 55,42 ; 29,87 ; 19,24 ; 17,98 ; 13,81.

• **1-(2-méthylpropylperoxy)-1-méthoxyéthane (PA12)**

Rdt = 75 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 4,89 q (J = 5,5 Hz), 1H [ $\underline{\text{CH}}\text{CH}_3$ ]; 3,72 d (J = 6,7 Hz), 2H [ $\text{OCH}_2\text{CH}$ ]; 3,42 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1,90 m, 1H [ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1,24 d (J = 5,5 Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 0,86 d (J = 6,7 Hz), 6H [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ]. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 104,06 ; 81,56 ; 55,48 ; 26,97 ; 19,25 ; 17,98.

• **2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxybutane (PC2)**

Rdt = 60 % Eluant : éther de pétrole / éther : 96 / 4. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 3,21 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1,62 q (J = 7,6 Hz), 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1,24 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{C}$ ]; 1,19 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0,86 t (J = 7,6 Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ]. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 105,34 ; 78,85 ; 48,53 ; 28,05 ; 26,50 ; 19,43 ; 8,37.

• **2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxypentane (PC3)**

Rdt = 40 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 3,25 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1,68-1,41 m, 4H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1,34 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{C}$ ]; 1,22 s, 9H [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 0,87 t (J = 7,3 Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ]. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 105,21 ; 78,59 ; 48,61 ; 38,13 ; 26,68 ; 20,50 ; 17,83 ; 14,60.

• **2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxyhexane (PC4)**

Rdt = 50 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 3,23 s, 3H

[CH<sub>3</sub>O] ; 1,67-1,63 m, 2H [CH<sub>2</sub>C] ; 1,37-1,21 m, 2H [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] ; 1,31 s, 3H [CH<sub>3</sub>C] ; 1,19 s, 9H [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ; 0,88-0,82 m, 5H [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>]. RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) : 104,99 ; 78,27 ; 48,28 ; 35,27 ; 26,41 ; 26,41 ; 23,10 ; 20,23 ; 13,94.

• **2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxy-3-méthylbutane (PC5)**

Rdt = 20 % Eluant : éther de pétrole. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) : 3,25 s, 3H [CH<sub>3</sub>O] ; 2,28 st (J = 6,8 Hz), 1H [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ; 1,22 s, 3H [CH<sub>3</sub>C] ; 1,21 s, 9H [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C] ; 0,97 d (J = 6,8 Hz) et 0,94 d (J = 6,8 Hz), 6H [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]. RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) : 107,66 ; 78,70 ; 48,48 ; 32,23 ; 26,74 ; 17,96 ; 17,68 ; 15,47.

• **2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxy-4-méthylpentane (PC6)**

Rdt = 60 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) : 3,26 s, 3H [CH<sub>3</sub>O] ; 1,82-1,56 m, 3H [CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ; 1,39 s, 3H [CH<sub>3</sub>C] ; 1,21 s, 9H [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C] ; 0,95 d (J = 6,45 Hz), 6H [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]. RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) : 105,55 ; 78,60 ; 48,76 ; 44,51 ; 26,77 ; 24,60 ; 24,46 ; 24,10 ; 21,01.

• **1,2-diméthoxy-2-(1,1-diméthyléthylperoxy)propane (PC7)**

Rdt = 75 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) : 3,66 et 3,39, système AB, (J = 10 Hz), 2H [CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>] ; 3,24 s, et 3,14 s, 6H [CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> ; CH<sub>3</sub>OC] ; 1,20 s, 3H [CH<sub>3</sub>C] ; 1,19 s, 9H [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]. RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) : 100,33 ; 74,83 ; 70,16 ; 54,72 ; 44,51 ; 22,42 ; 13,84.

1,1-diméthyléthylperoxydation de l'éther de 1,1-diméthyléthyle et d'éthyle<sup>22</sup>

Un mélange contenant 0,24 mole d'éther de 1,1-diméthyléthyle et d'éthyle, 0,06 mole d'hydroperoxyde de 1,1-diméthyléthyle et 0,12 g de chlorure cuivreux est chauffé à 60°C à l'aide d'un bain d'huile. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie en phase gazeuse en contrôlant la disparition de l'hydroperoxyde. Puis on laisse revenir la réaction à température ambiante. L'éther de 1,1-diméthyléthyle et d'éthyle est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu est alors repris à l'éther de pétrole et séché sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite après filtration du desséchant. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

• **1-(1,1-diméthyléthoxy)-1-(1,1-diméthyléthylperoxy)éthane (PA9)**

Rdt = 40 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 5,09 q (J = 5,4 Hz), 1H [CHCH<sub>3</sub>] ; 1,21 d (J = 5,4 Hz), 3H [CH<sub>3</sub>CH] ; 1,18 s, et 1,15 s, 18H [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COO ; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO]. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 97,28 ; 79,48 ; 73,90 ; 28,70 ; 26,49 ; 20,49.

Addition d'un hydroperoxyde à un éther d'énol

On ajoute, goutte à goutte à 0°C, 0,03 mole de 2-méthoxypropène dans 20 ml d'éther anhydre à une solution contenant 0,03 mole d'hydroperoxyde, 20 ml d'éther anhydre et 0,1 g d'acide para-toluène sulfonique. On laisse remonter le mélange à température ambiante sous agitation. La solution éthérée est ensuite lavée avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

• **2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxypropane (PC1)**

Rdt = 80 % Eluant : éther de pétrole / éther : 95 / 5. RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 3,15 s, 3H [CH<sub>3</sub>O] ; 1,23 s, 6H [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C] ; 1,11 s, 9H [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 103,07 ; 78,75 ; 48,72 ; 26,36 ; 22,7.

### THERMOLYSE DES DERIVES PEROXYDIQUES

L'échantillon (0,4 cm<sup>3</sup>), soumis à la thermolyse, est issu d'une solution 0,1 M de peroxyacétal dans le solvant (10 cm<sup>3</sup> sont préparés par addition de diphenylméthane à 3,66 g de triphenylméthane dans une fiole jaugée). Placé dans un shlenck, il subit un dégazage (méthode gel-dégel), puis une mise sous azote. Il est ensuite chauffé dans un bain d'huile thermostaté à 120°C pendant le temps nécessaire pour obtenir la décomposition à 99% du peroxyacétal (dans chaque cas deux essais sont réalisés simultanément). Ces durées de réaction (min) ont été calculées à partir des constantes de vitesse de décomposition du peroxyacétal déterminées précédemment<sup>6</sup>) : PA1 767, PA2 509, PA3 475, PA4 362, PA5 509, PA6 373, PA7 316, PA8 144, PA9 467, PA10 205 ; PC1 767, PC2 90, PC3 299, PC4 299, PC5 288, PC6 207, PC7 9.

Pour les peroxyacétals PA11 et PA12 les durées de réaction, respectivement de 255 et 180 minutes, avait aussi été définies à partir de l'étude AED. Au bout de ce temps de chauffage tout le peroxyacétal avait disparu. Toutefois, il importe de rappeler, comme nous l'avons indiqué dans ce travail<sup>6</sup>, que les constantes de vitesse ainsi déterminées n'ont aucune réalité, puisque le peroxyacétal disparaît par deux mécanismes compétitifs, et donc que les temps de réaction ainsi calculés ne correspondent certainement pas au temps nécessaire à la décomposition de 99% de peroxyacétal.

### Remerciements

Les auteurs remercient AKZO NOBEL pour le financement de ce travail et les Drs P. Hope, J. Meijer, L. Vertommen et A. Talma pour les discussions fructueuses tout au long de cette étude. B. Maillard est reconnaissant au Conseil de la Région Aquitaine pour l'attribution d'une bourse spécifique d'équipement sur le projet "Peroxydes et Radicaux Libres".

### BIBLIOGRAPHIE

1. Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J. *Les Radicaux Libres en Chimie Organique*; Masson: Paris, 1993 ; pp.124.
2. Kochi, J.K. In *Free Radicals*; Kochi, J.K. Ed.; J. Wiley and Sons Inc.: New York, 1973; vol.2, pp.692-710.
3. Mercier, J.P.; Maréchal, E.: 13. Chimie des Polymères. In *Traité des Matériaux*; Presses Polytechniques et Universitaires Romandes: Lausanne, 1993; pp.26.
4. Griffiths, P.G.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1982**, A17, 45-50.
5. Giese, B. *Radicals in Organic Synthesis, Formation of Carbon-Carbon Bonds*; Pergamon press: Oxford, 1986; pp.8.
6. Helgorsky, C.; Bevilacqua, M.; Degueil-Castaing, M.; Maillard, B. *Thermochimica Acta.*, sous presse.
7. Maillard, B.; Filliatre, C.; Manigand, C.; Villenave, J.J. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1981**, 90, 915-925.
8. Maillard, B.; Manigand, C.; Tarassova, N.P.; Villenave, J.J.; Filliatre, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1981**, 255-260.
9. Huyser, E.S.; Ordway, D. *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 777-779.
10. Cazaux, M.; Maillard, B.; Lalande, R. *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 13, 1487-1490.
11. Navarro, C.; Maillard, B. *New. J. Chem.*, **1992**, 16, 993-998.
12. Manigand, C. *Thèse de l'Université de Bordeaux I* n° 142, 1983.
13. Colombani, D.; Maillard, B. *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 4765-4772.
14. Durham, L.J.; Mosher, H.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4537-4542.
15. Wiberg, K.B.; Squires, R.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 5512-5515.
16. Wheeler, D.H. *Oil and Soap*, **1938**, 9, 89-91.
17. Williams, H.R.; Mosher, H.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 2984-2987.
18. Davies, A.G.; Hare, D.G.; White, R.F. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1040-1045.
19. Milas, N.A. *Chem. Ind (London)*, **1966**, 2, 66-69.
20. Rieche, A.; Bischoff, C. *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 2932-2936.
21. Rieche, A.; Bischoff, C. *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 2457-2461.
22. Filliatre, C.; Courret, P.; Lalande, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 1477-1481.