



HAL
open science

Transformations fonctionnelles homolytiques d'aldéhydes

Laurent Moutet

► **To cite this version:**

Laurent Moutet. Transformations fonctionnelles homolytiques d'aldéhydes. Chimie organique. Université Bordeaux I, 1998. Français. NNT : . tel-01620270

HAL Id: tel-01620270

<https://hal.science/tel-01620270>

Submitted on 20 Oct 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2029

THESE
PRESENTEE A
L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Laurent MOUTET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE ORGANIQUE

Transformations fonctionnelles homolytiques d'aldéhydes

Soutenue le : 18 décembre 1998

Après avis de : MM. P. RENAUD, *Professeur à l'Université de Fribourg*
M. CROZET, *Directeur de Recherche au CNRS*

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. J. DUNOGUES, *Directeur de Recherche au CNRS*
B. DE JESO, *Professeur à l'Université Bordeaux I*
P. RENAUD, *Professeur à l'Université de Fribourg*
M. CROZET, *Directeur de Recherche au CNRS*
B. MAILLARD, *Directeur de Recherche au CNRS*
M. DEGUEIL-CASTAING, *Chargée de Recherche au CNRS*

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineurs

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (UMR 5802) de l'Université Bordeaux I.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Jacques DUNOGUES, Directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire. Je le remercie de l'honneur qu'il me fait aujourd'hui en participant au jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur Philippe RENAUD, de l'Université de Fribourg, a bien voulu examiner ce travail. Je l'en remercie et tiens à lui assurer que sa présence est pour moi un grand plaisir.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Docteur Michel CROZET, de l'Université de Marseille, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'il trouve ici, l'assurance de mes respectueux sentiments.

J'adresse tout spécialement mes remerciements à Monsieur le Professeur Bernard DE JESO, de l'Université Bordeaux I, pour sa sympathie en toutes circonstances et pour sa présence dans le jury de cette thèse.

Madame Marie DEGUEIL-CASTAING, Chargée de recherche au CNRS, a pris une part active à ce travail. Elle m'a été d'une aide précieuse lors de mon service militaire en participant à la mise au point de certaines transformations fonctionnelles d'aldéhydes. Je la remercie aussi pour sa disponibilité lors de la rédaction du mémoire de thèse et lors de la préparation de la soutenance.

Monsieur Bernard MAILLARD, Directeur de recherche au CNRS, a été mon codirecteur de thèse avec Marie DEGUEIL-CASTAING. Du point de vue scientifique, je dois reconnaître qu'il a été omniprésent. N'étant jamais à cours d'idées, il s'est efforcé de me motiver et de me former à un raisonnement rigoureux et scientifique tout le long de ces trois années. Sa participation très active à la rédaction du mémoire de thèse et à la préparation de la soutenance me permet de me présenter aujourd'hui dans les meilleures conditions possibles. Mais si je dois un jour me rappeler de lui je retiendrai plutôt l'homme et non le scientifique. Il m'a appris à respecter les autres et surtout à écouter les conseils que l'on voulait bien me donner. Avec le recul et l'âge, je reconnais qu'il avait bien souvent raison.

Hervé DELEUZE, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I, ne participe pas aujourd'hui à ce jury mais il m'a appris qu'il existait une vie en dehors du Laboratoire. Je lui envoie chaleureusement tous mes remerciements.

Enfin, je n'oublie pas tous les autres membres du Laboratoire. Amis ou un peu moins amis, ils m'ont permis d'effectuer ce travail dans de bonnes conditions.

A mes parents Claudine et Jean, à qui je dois tout

A Christian, qui m'écouterà de là haut

A toute ma famille et mes amis

A Gérard Zanchi

ABBREVIATIONS

Abréviations

APTS	Acide para-toluène sulfonique
AMD	Analyse microcalorimétrique différentielle
AIBN	2,2'-Azo-bis-(isobutyronitrile)
Δ	Chauffage
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
Ea	Energie d'activation
EDL	Energie de liaison
Es	Energie de stabilisation
EP	Ether de pétrole
Ar	Groupe aromatique
Bu	Groupe butyle
Et	Groupe éthyle
i-Bu	Groupe isobutyle
i-Pr	Groupe isopropyle
Ph	Groupe phényle
Me	Groupe méthyle
t-Bu	Groupe tertio-butyle
IR	Infrarouge
Litt.	Littérature
PATBU	Peracétate de tertio-butyle
PB	Peroxyde de benzoyle
PL	Peroxyde de lauroyle
h ν	Photons
Eb _X	Point d'ébullition sous X mm de Hg
F	Point de fusion
Rdt	Rendement
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
S _H 2	Substitution homolytique bimoléculaire
TA	Température ambiante
THF	Tétrahydrofurane

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	p 3
------------------------------	-----

PARTIE I

GENERALITES SUR LES RADICAUX ACYLE

1. Quelques caractéristiques des radicaux acyle	p 7
2. Sources de radicaux acyle	p 8
<u>2.1. Aldéhydes</u>	
<u>2.2. Photolyse de cétones et de dérivés d'acides carboxyliques</u>	p 9
<u>2.3. Réaction de radicaux organométalliques sur des dérivés d'acides</u>	
<u>2.4. Carbonylation de radicaux alkyle</u>	p 10
3. Réactions des radicaux acyle	p 12
<u>3.1. Décarbonylation</u>	
<u>3.2. Oxydation</u>	p 17
<u>3.3. Addition à des doubles et triples liaisons</u>	p 20
4. Conclusion	p 23

GENERALITES SUR LES RADICAUX ALKYLE

1. Caractéristiques des radicaux alkyle	p 25
<u>1.1. Stabilité thermodynamique</u>	
<u>1.2. Stabilité cinétique</u>	p 27
2. Sources de radicaux alkyle	
3. Réaction des radicaux alkyle	p 32

<u>3.1. Réactivité des radicaux alkyle</u>	
<u>3.2. Réaction de substitution d'atomes monovalents</u>	p 33
<u>3.3. Réaction de substitution d'atomes multivalents</u>	p 34
<u>3.4. Réactions d'addition radicalaire</u>	p 35
4. Conclusion	p 36
BIBLIOGRAPHIE	p 37

PARTIE II

<i>Introduction de la seconde partie</i>	p 45
--	------

REACTIONS RADICALAIRES D'ALDEHYDES TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES : RCHO → RCOX
--

1. Aldéhydes non fonctionnels	p 47
<u>1.1. Etude de la réaction décrite dans les conditions de Winstein : définition des conditions de travail</u>	
<u>1.2. Transformation RCHO → RCOOH</u>	p 50
2. Aldéhydes fonctionnels	p 52
<u>2.1. Réaction de l'hex-5-éanal</u>	p 53
<u>2.2. Réaction d'halogénéation du 5-bromopentanal et du 5-méthoxypentanal</u>	p 55
3. Conclusion	p 57

REACTIONS RADICALAIRES D'ALDEHYDES TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES : RCHO → RX
--

1. RCHO → RCl ou RBr	p 59
2. RCHO → RH	p 62
3. Conclusion	p 63

TENTATIVE DE TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES RCHO → RCOZ OU RZ
--

1. RCHO → RS(C=S)OCH₃ et / ou RCOS(C=S)OCH₃ p 65
2. RCHO → RCH₂C(=CH₂)CO₂C₂H₅ et / ou RCOCH₂C(=CH₂)CO₂C₂H₅ p 66
3. RCHO → RCN et / ou RCOCN
4. RCHO → RR'C=CR''Cl et / ou RCOR'C=CR''Cl p 67
5. Conclusion
- Conclusion de la seconde partie* p 69

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Techniques générales p 71
- 1.1. Chromatographie en phase gazeuse
 - 1.2. Chromatographie en phase liquide
 - 1.2.1. Chromatographie sur couche mince
 - 1.2.2. Chromatographie sur colonne p 72
 - 1.3. RMN ¹H
 - 1.4. RMN ¹³C p 73
 - 1.5. Points de fusion
 - 1.6. Microdistillation
 - 1.7. Dosage des hydroperoxydes
 - 1.8. Microanalyse
 - 1.9. Spectrométrie infrarouge
2. Partie expérimentale p 74
- 2.1. Synthèse des aldéhydes
 - 2.2. Synthèse des produits de référence p 78

<u>2.2.1. Halogénoalcanes</u>	
<u>2.2.2. Esters halogénés</u>	p 79
<u>2.2.3. 2-Halogénométhylcyclopentanone</u>	p 81
<u>2.2.4. Esters δ-fonctionnalisés</u>	p 84
<u>2.3. Etude de la réaction de formation d'halogénures d'acides</u>	p 90
<u>2.3.1. Chlorures d'acides</u>	p 91
<u>2.3.2. Acides</u>	p 92
<u>2.3.3. Esters de méthyle</u>	p 95
<u>2.4. Formation d'halogénoalcanes</u>	
<u>2.4.1. Par l'intermédiaire des aldéhydes</u>	
<u>2.4.2. Par l'intermédiaire d'esters thiohydroxamiques</u>	p 96
<u>2.5. Décarbonylation d'aldéhydes</u>	p 97
<u>2.6. Autres essais de fonctionnalisation d'aldéhydes</u>	
<u>2.6.1. Réactifs</u>	
<u>2.6.2. Réactions</u>	p 98
BIBLIOGRAPHIE	p 101

PARTIE III

<i>Introduction de la troisième partie</i>	p 105
--	-------

GENERALITES SUR LES PEROXYACETALS
--

1. Synthèse	p 107
<u>1.1. Synthèse par réaction d'un hydroperoxyde avec un acétal</u>	
<u>1.2. Synthèse par addition d'un hydroperoxyde à un éther d'énol</u>	
2. Réactivité	p 108
<u>2.1. Décomposition spontanée</u>	
<u>2.2. Décompositions induites</u>	p 110
3. Applications synthétiques de la décomposition induite par addition-substitution homolytique intramoléculaire	p 115

4. Conclusion

p 119

<p style="text-align: center;">ETUDE DES DECOMPOSITIONS HOMOLYTIQUES INDUITES DE PEROXYACETALS INSATURES EN VUE DE TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES D'ALDEHYDES</p>
--

1. Conditions de réaction

p 122

1.1. Rapports molaires des réactifs et nature de la double liaison du peroxyacétal insaturé

p 123

1.2. Choix de l'hydroperoxyde pour la synthèse des peroxyacétals insaturés

p 125

1.3. Choix de l'amorceur

p 126

2. Conclusion

p 128

<p style="text-align: center;">TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES RCHO→RX PAR DECOMPOSITIONS INDUITES DE PEROXYACETALS INSATURES</p>

1. RCHO→RCI

p 131

2. RCHO→RBr

p 132

3. RCHO→RI

p 133

4. RCHO→RH

5. RCHO→RSC(=S)OC₂H₅

p 135

6. RCHO→RCH₂-C(=CH₂)CO₂C₂H₅

p 137

7. RCHO→RCN

p 138

8. RCHO→RR'C=CCIR''

p 139

9. RCHO→RC≡CC₆H₅

10. Conclusion

p 140

Conclusion de la troisième partie

p 141

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Synthèse d'hydroperoxydes	p 143
2. Synthèse de peroxyacétals	p 145
3. Décompositions radicalaires de peroxyacétals insaturés	p 149
<u>3.1. Décompositions radicalaires à température ambiante</u>	
<u>3.2. Décompositions radicalaires à 80°C ou 110°C</u>	p 157
<u>3.2.1. Type d'amorceurs utilisés</u>	
<u>3.2.2. Décompositions</u>	p 158
BIBLIOGRAPHIE	p 167
CONCLUSION GENERALE	p 173

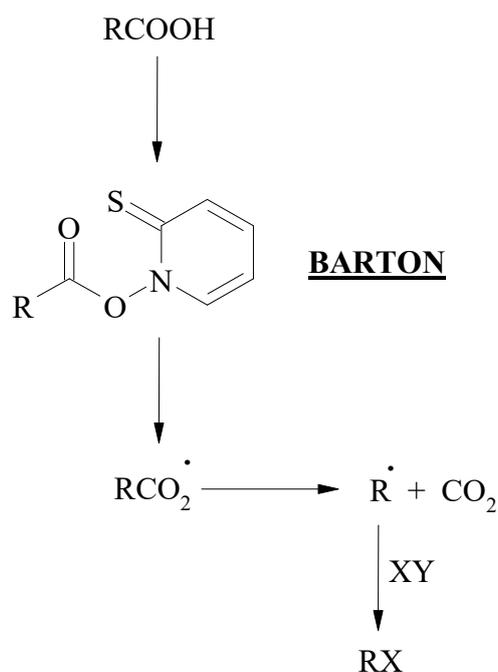
ANNEXE

TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES D'ALDEHYDES PAR VOIE NON RADICALAIRE

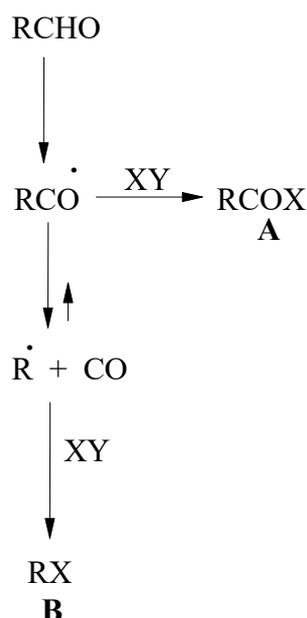
1. RCHO → RCOX (X = Cl, F)	p 177
2. RCHO → RH	p 178
3. Conclusion	
BIBLIOGRAPHIE	p 179

INTRODUCTION GENERALE

Par le passé, la chimie radicalaire a été négligée dans les synthèses car elle correspondait pour beaucoup de chimistes à un ensemble de réactions sans grand intérêt, nécessitant des températures allant jusqu'à 150-200°C, et donnant de très mauvaises sélectivités. Ce n'est que très récemment, avec la détermination des constantes de vitesse de nombreuses réactions homolytiques élémentaires, qu'il est apparu possible de "domestiquer les radicaux" comme le signalait Barton. De nouvelles réactions aux conditions opératoires douces et sans protection de fonction particulière ont ainsi pu être mises au point. Les transformations fonctionnelles ont, pour leur part, pris une importance croissante avec les travaux de Barton et de ses collaborateurs. Ils ont en effet développé de nouvelles voies de décarboxylation homolytique fonctionnalisante des acides carboxyliques en faisant appel aux réactions radicalaires de leurs esters thiohydroxamiques (formation de chloro-, bromo-, iodoalcanes, alcools, sulfures, ...):



Les aldéhydes sont, pour leur part, des matières premières intéressantes, disponibles ou facilement accessibles, que nous avons envisagé de valoriser. La chimie des radicaux acyle a montré que de tels composés peuvent être des précurseurs de ces espèces mais aussi de radicaux alkyle en raison d'une décarbonylation possible :



Nous nous sommes donc proposé d'étudier les réactions radicalaires des aldéhydes afin de voir s'il était possible d'orienter sélectivement ces réactions vers la formation du produit **A**, issu de la réaction du radical acyle avec une molécule XY, ou vers celle du produit **B**, obtenu après la décarbonylation du radical acyle.

Pour bien appréhender ces phénomènes, nous présenterons dans un premier temps, les travaux effectués sur les radicaux acyle RCO^{\cdot} , alkyle R^{\cdot} et sur les facteurs contrôlant la décarbonylation $\text{RCO}^{\cdot} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{CO}$. Une fois ces données acquises, nous tenterons de définir les conditions expérimentales optimales permettant dans un premier temps d'obtenir sélectivement le composé RCOX , **A** et dans un deuxième temps le composé RX , **B**.

Devant la difficulté de réaliser la décarbonylation fonctionnalisante directe des aldéhydes, nous nous sommes orientés vers une voie indirecte, basée sur la décomposition induite de peroxyacétals insaturés. La dernière partie de ce mémoire sera donc consacrée à cette étude. Après la présentation de la chimie des peroxyacétals, nous décrirons un certain nombre de transformations fonctionnelles d'aldéhydes en utilisant cette méthodologie.

PREMIERE PARTIE

Chapitre 1

GENERALITES SUR LES RADICAUX ACYLE

L'objectif de cette partie est de présenter sommairement les réactions radicalaires des aldéhydes. Notre critère de sélection a consisté à retenir celles faisant intervenir le radical acyle, comme intermédiaire réactionnel. Après une brève description de ce radical, son mode de création et ses réactions seront étudiés.

1. Quelques caractéristiques des radicaux acyle

Les radicaux acyle appartiennent à la classe des radicaux sigma. Des études R.P.E.⁽¹⁾ portant sur le radical formyle ont montré que l'électron non apparié était principalement localisé dans une orbitale sp^2 du carbone. La valeur de l'angle R-C=O a été déterminée : 125° pour le radical formyle^(1,2) et 129° pour le radical acétyle⁽³⁾.

Les différents substituants que l'on peut trouver en α de la fonction aldéhyde n'ont pas d'influence sur l'énergie de la liaison carbone sp^2 -hydrogène qui est voisine de $364 \text{ kJ/mol}^{(4)}$, ce qui n'est pas le cas des substituants en α d'une liaison C-H d'un alcane (tableau I-1).

Alcane	ΔH° de la liaison C-H (kJ/mol)	Aldéhyde	ΔH° de la liaison CO-H (kJ/mol)
CH ₃ -CH ₂ -H	410	CH ₃ -CHO	364
ArCH ₂ -H	355	ArCHO	363
CH ₂ =CH-CH ₂ -H	355	CH ₂ =CH-CHO	364

Tableau I-1. Energies de liaison des alcanes et des aldéhydes correspondants

Les radicaux acyle présentent une conjugaison de l'électron non apparié avec un des doublets non liants de l'oxygène ce qui stabilise ce radical⁽⁵⁾ :



Ceci montre en particulier qu'il n'y a pas d'extension de la conjugaison dans le cas des radicaux benzoyle par exemple, comme c'est le cas pour les radicaux benzyle.

2. Sources de radicaux acyle

2.1. Aldéhydes

Les aldéhydes sont les précurseurs de radicaux acyle parmi les plus utilisés : par arrachement d'hydrogène, par oxydation grâce aux métaux de transition et enfin par des procédés photochimiques.

Arrachement d'hydrogène

La facilité de la rupture de la liaison carbone sp^2 -hydrogène est due à sa faible énergie (364 kJ/mol). Les radicaux trichlorométhyle⁽⁶⁾, méthyle⁽⁷⁾, tertio-butoxyle⁽⁸⁾ ou peroxy⁽⁹⁾ peuvent réagir sur une fonction aldéhyde par arrachement d'hydrogène pour donner un radical acyle :



Oxydation par des métaux de transition

La création d'un radical acyle par oxydation d'un aldéhyde s'explique par le mécanisme suivant :



Les dérivés du cobalt^(10, 11), du manganèse⁽¹²⁾ et du cérium⁽¹³⁾ sont connus pour amorcer l'autoxydation de l'acétaldéhyde.

Procédés photochimiques

La présence de deux doublets libres sur l'oxygène de la fonction carbonyle des aldéhydes permet des transitions électroniques faiblement énergétiques telles que les transitions $n-\pi^*$ conduisant à la formation d'une molécule d'aldéhyde à l'état excité. Ces espèces ont la particularité de réagir avec une autre molécule d'aldéhyde à l'état fondamental formant ainsi les radicaux suivants⁽¹⁴⁾ :

2.2. Photolyse de cétones et de dérivés d'acides carboxyliques

L' α -scission des cétones a été largement étudiée⁽¹⁴⁾ mais le faible rendement quantique et les réactions secondaires⁽¹⁵⁾ ont amené de nombreux auteurs à chercher de nouvelles voies de création de radicaux acyle.

Des composés comportant un groupe homolytiquement labile lié au groupe carbonyle peuvent donner facilement sous l'effet d'un rayonnement UV-visible une α -scission produisant des radicaux acyle :



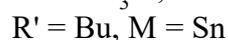
La structure et la stabilité du radical X^\cdot jouent un rôle très important sur le processus. Des acylsilanes⁽¹⁶⁾ ($\text{X} = \text{SiR}_3$) et germanes⁽¹⁶⁾ ($\text{X} = \text{GeR}_3$) ont été synthétisées afin d'obtenir facilement des radicaux acyle par irradiation. De la même façon, des telluroesters⁽¹⁷⁾, des thioesters⁽¹⁸⁾ ou des S-acylxanthates⁽¹⁹⁾ donnent de bons résultats lorsqu'ils sont irradiés.

2.3. Réaction de radicaux organométalliques sur des dérivés d'acides

Il a été montré que les halogénures d'acyle réagissaient de façon radicalaire avec le tris(triméthylsilyl)silane⁽²⁰⁾ et de façon ionique avec l'hydruure de tributylétain⁽²¹⁾.



Par contre, les dérivés du sélénium réagissent avec l'hydruure de tributylétain ou le tris(triméthylsilyl)silane à 80°C pour donner les produits de réaction correspondant par un mécanisme radicalaire^(20, 22) :



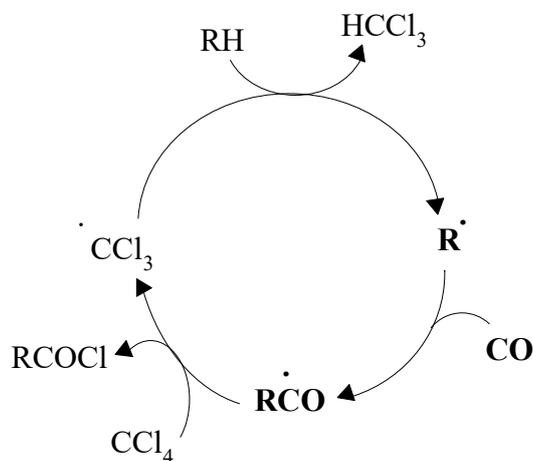
2.4. Carbonylation de radicaux alkyle

La carbonylation de radicaux alkyle est aussi une source de radicaux acyle :

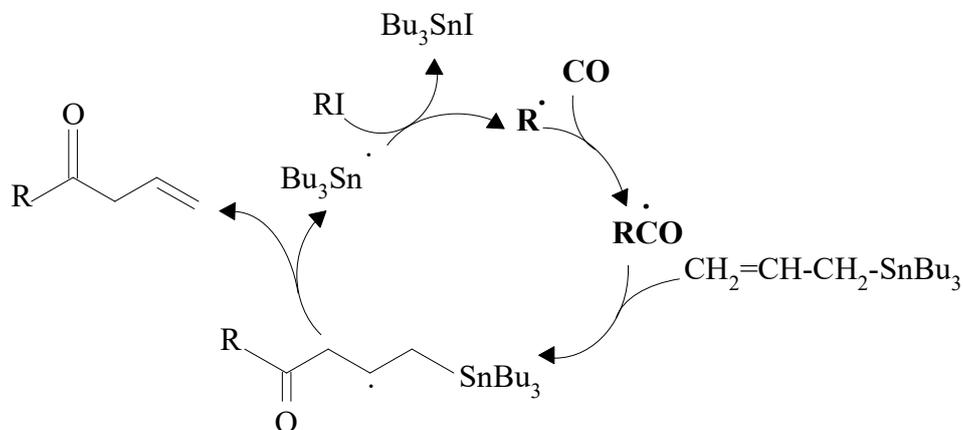


En fait, l'addition de radicaux carbonés au monoxyde de carbone est un processus réversible qui sera discuté dans le paragraphe *réaction des radicaux acyle* (p 12).

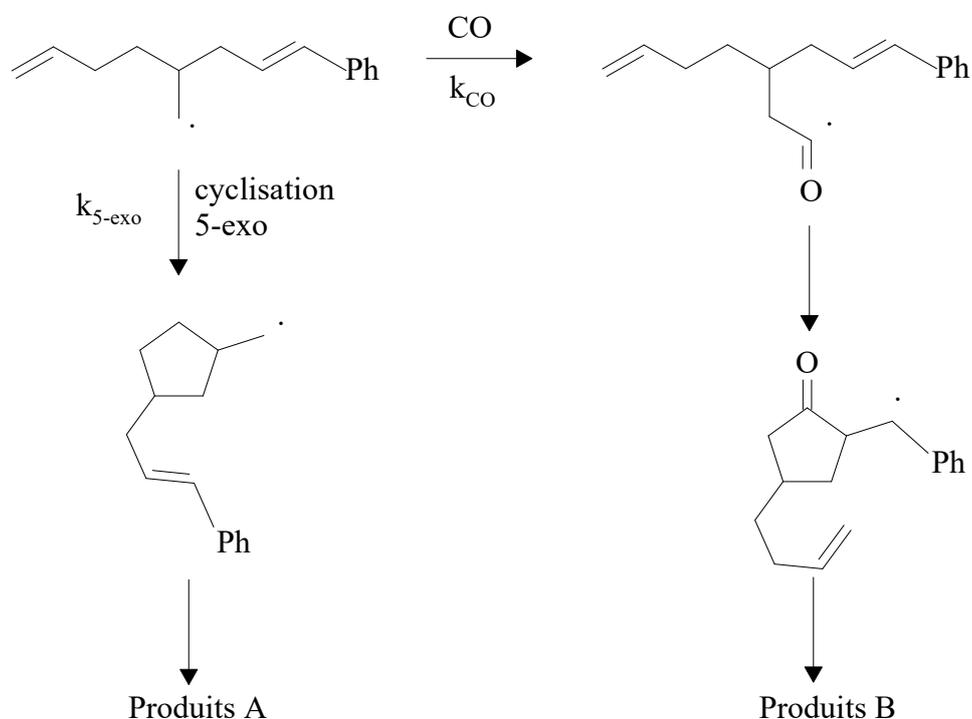
En 1967, Thaler⁽²³⁾ a montré qu'il était possible d'obtenir des chlorures d'acides à partir d'alcanes, de tétrachlorométhane et de monoxyde de carbone en présence de rayons γ (⁶⁰Co).



Plus récemment Ryu⁽²⁴⁾ a réussi des carbonylations sélectives dans des conditions douces par réaction d'halogénures d'alkyle, de monoxyde de carbone et d'allylétains comme par exemple :



Ryu et coll.⁽²⁵⁾ ont aussi déterminé les constantes de vitesse de carbonylation de radicaux alkyle primaires dans le benzène. Un radical du type 5-hexényle est utilisé comme "chronoradical", la valeur de la constante de vitesse de cyclisation 5-exo étant connue.



La constante de vitesse de carbonylation de radicaux alkyle primaires est déduite de la relation suivante : $d[B] / d[A] = k_{CO} \times [CO] / k_{5-exo}$.

La concentration en monoxyde de carbone dissous dans le benzène a été calculée en servant de cette relation :

$$[\text{CO}] = [\text{CO}]_{1 \text{ atm}} \times P_{\text{CO}}$$

La concentration en CO dans le solvant étudié soumis à une pression d'une atmosphère en CO est $[\text{CO}]_{1 \text{ atm}}$ (0,0084 M pour le benzène à 60°C) et P_{CO} est la pression exprimée en atmosphères lors de la réaction.

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

T (°C)	P_{CO} (atm)	[CO] (M)	$k_{5\text{-exo}}$ (s^{-1})	k_{CO} ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
60	93	0,78	$2,1.10^6$	$3,2.10^5$
70	93	0,78	$2,7.10^6$	$4,6.10^5$
80	99	0,83	$3,6.10^6$	7.10^5
100	97	0,81	$5,8.10^6$	8.10^5
118	93	0,78	$8,6.10^6$	$1,3.10^6$

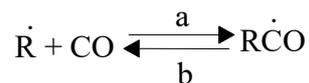
Tableau I-2. Constantes de vitesses de carbonylation de radicaux alkyle primaires dans le benzène

Les constantes de vitesse d'addition radicalaire de radicaux alkyle au monoxyde de carbone sont donc relativement rapides mais la carbonylation de radicaux alkyle nécessite, pour être totale, de fortes pressions en CO.

3. Réactions des radicaux acyle

3.1. Décarbonylation

Dans le paragraphe précédent, relatif à la formation des radicaux acyle nous avons volontairement limité notre description aux produits résultant des réactions des radicaux acyle. En fait, les produits de réaction dépendront de l'équilibre de décarbonylation et des réactions compétitives existant entre les radicaux R· et RCO·.



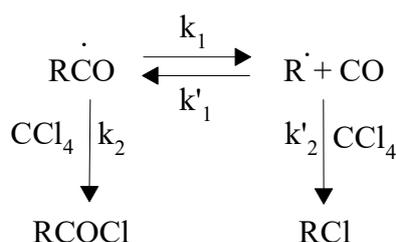
Deux types de facteurs sont à considérer : les facteurs thermodynamiques et les facteurs cinétiques.

Les facteurs thermodynamiques :

Le processus de décarbonylation (b) est endothermique (42 à 84 kJ/mol) et dépend de la structure du radical alkyle. La décarbonylation est donc favorisée par de hautes températures à cause de l'endothermicité de la réaction et d'un gain d'entropie favorable. En ce qui concerne la réaction (a) il est bien évident que l'on observera un effet de température inverse.

Les facteurs cinétiques :

De nombreuses études ont été réalisées sur la décarbonylation des aldéhydes dans le tétrachlorométhane. Le radical acyle peut soit se décarbonyler soit réagir avec le tétrachlorométhane. Le processus le plus rapide orientera le sens de la réaction. Dans ce cas, les constantes de vitesse k'_1 et k'_2 sont négligées.



Le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 des deux processus⁽²⁶⁾ est égal à $k_1 / k_2 = [\text{RCl}] \cdot A(\text{CCl}_4) / [\text{RCOCl}]$ où $A(\text{CCl}_4)$ est l'activité du tétrachlorométhane employé comme solvant. Le rapport k_1 / k_2 a été déterminé pour de faibles taux de conversion à 135°C.

Aldéhyde	T (°C)	k ₁ /k ₂ (M)
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CHO	135	0,137
CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)CHO	135	1,14
(CH ₃) ₃ C-CHO	135	12,3

Tableau I-3. Détermination du rapport k₁/k₂ pour plusieurs "classes d'aldéhydes"

Ce tableau nous montre que plus un aldéhyde est ramifié en α de sa fonction carbonyle, plus la décarbonylation l'emporte sur la réaction du radical acyle sur le tétrachlorométhane pour des conditions standard (c'est-à-dire pour de faibles pressions en CO).

Au cours de notre travail de recherche, Chatgialoglu et coll.⁽²²⁾ ont estimé les constantes de vitesse de décarbonylation k₁ des trois "classes d'aldéhydes".

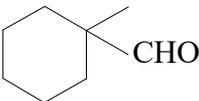
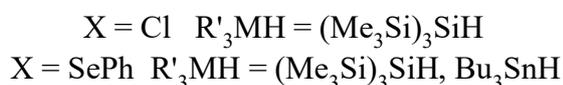
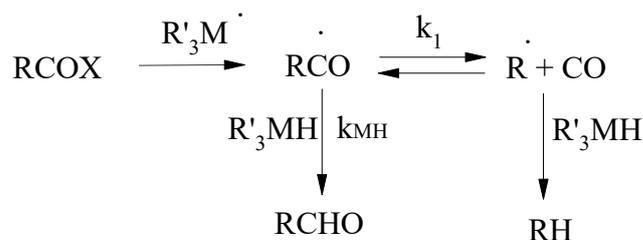
Aldéhyde	log (A _d /s ⁻¹)	E _d (kJ/mol)	k ₁ à 23°C (s ⁻¹)	k ₁ à 80°C (s ⁻¹)
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CHO	13,1	61,3	2,1.10 ²	1,3.10 ⁴
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH(Et)-CHO	13,0	50,2	1,4.10 ⁴	3,9.10 ⁵
	13,1	41,8	5,2.10 ⁵	1,0.10 ⁷

Tableau I-4. Constantes de vitesse de décarbonylation k₁ des "trois classes d'aldéhydes"

Les constantes de vitesse de décarbonylation ont été mesurées à partir de la réduction d'un chlorure d'acide par du tris(triméthylsilyl)silane. La réduction de sélénioesters par l'hydruire de tributylétain ou par le tris(triméthylsilyl)silane a aussi été employée.



Avec un excès d'hydrure métallique et pour un faible avancement de la réaction, on obtient l'expression suivante : $k_1 / k_{MH} = [RH] \cdot [R'_3MH]_0 / [RCHO]$.

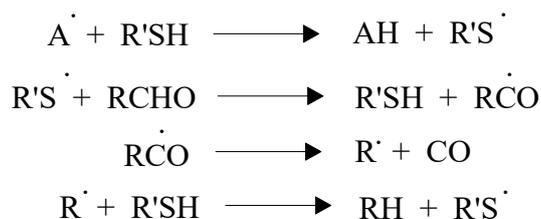
La constante de vitesse ainsi que les paramètres d'Arrhénius de la décarbonylation du radical propanoyle sont connus en phase gazeuse. Chatgialoglu et coll.⁽²²⁾ ont posé deux hypothèses :

- Les valeurs connues en phase gazeuse pour le radical propanoyle sont applicables en phase liquide pour les radicaux acyle contenant un groupe alkyle R primaire.
- La réaction d'un hydrure métallique sur un radical acyle est indépendante de la structure du groupe R.

Dans ces conditions, il est possible d'en déduire k_{MH} à partir de la relation décrite plus haut. Cette constante de vitesse étant connue, les paramètres d'Arrhénius et les constantes de vitesse de décarbonylation des radicaux acyle α -substitués et α,α -disubstitués sont accessibles (tableau I-4).

Les résultats confirment que plus le radical alkyle $R\cdot$ est substitué, plus la décarbonylation est rapide.

Les aldéhydes sont aussi facilement transformés en leur composé d'hydrodcarbonylation par voie photochimique en présence d'une quantité catalytique de cétone servant de photosensibilisateur et d'un thiol^(27a).

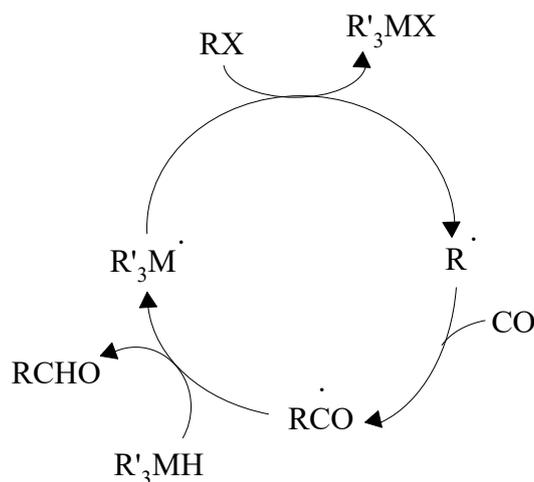


Les réactions de réduction ont toutefois été utilisées pour réaliser l'élimination d'un hétéroatome lié au groupe carbonyle dans des dérivés d'acides et ainsi permettre la transformation en aldéhyde. Elles font appel aux réactions des radicaux acyles avec des composés donneurs d'atomes d'hydrogène, dans des conditions où la décarbonylation est lente.

La relativement faible énergie de la liaison carbonyle sp^2 -hydrogène des aldéhydes et le caractère nucléophile des radicaux acyle^(27b) font que l'arrachement d'hydrogène à un

substrat est généralement une réaction limitée. Toutefois, les hydrures organométalliques se sont avérés efficaces dans ce genre de réactions^(20, 22). Cette réaction n'est pas toujours sélective puisque dans certains cas, l'aldéhyde et l'alcane sont obtenus en même temps.

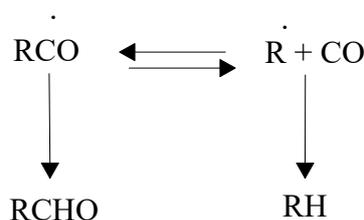
Dans un autre type de réaction, les formylations radicalaires ont été mises au point au cours de ces dernières années⁽²⁸⁾ permettant de transformer un dérivé halogéné en aldéhyde.



X = Br, Cl

R'₃MX = Bu₃SnH, Ar₃GeH, (Me₃Si)₃SiH

Une réaction secondaire peut intervenir : les radicaux alkyle réagissent avec l'hydrure métallique pour donner l'alcane correspondant.



Pour éviter cette réaction, il faut utiliser de fortes pressions en monoxyde de carbone et / ou un hydrure organométallique moins bon donneur d'hydrogène vis-à-vis des radicaux alkyle. Le remplacement du tributylstannane par l'hydrure de tris(triméthylsilyl)silane permet de travailler avec des pressions moins fortes en monoxyde de carbone (50 atm). Les

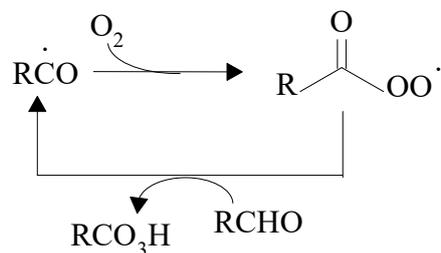
rendements sont bons mais le principal inconvénient de ces réactions reste, cependant, l'emploi de pressions élevées en monoxyde de carbone.

3.2. Oxydation

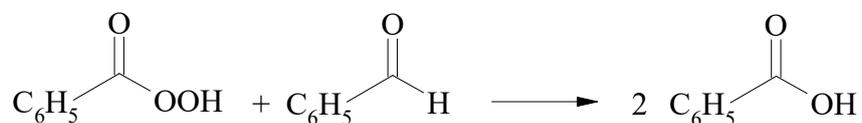
Nous avons regroupé sous ce vocable toutes les réactions du radical acyle conduisant à la création **d'une liaison entre un carbone et un élément d'électronégativité plus élevée**. En effet, ces réactions traduisent le passage d'un aldéhyde, précurseur de radicaux acyle, à un dérivé d'acide, sa forme oxydée.

Addition à l'oxygène

La compréhension des mécanismes d'oxydation des aldéhydes par l'air a conduit de nombreux chercheurs à s'intéresser à l'autoxydation des aldéhydes^(29a). Le mécanisme simplifié qui suit est communément admis⁽⁹⁾ :

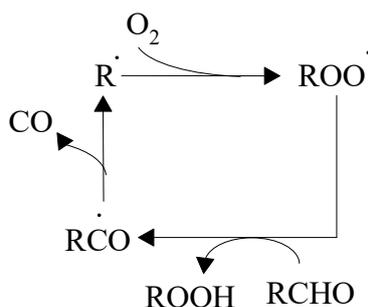


Walling^(29b) a montré qu'une réaction ionique pouvait se produire par la suite :



Remarque :

Une réaction secondaire permet dans certaines conditions de former, à partir de l'aldéhyde, un hydroperoxyde.

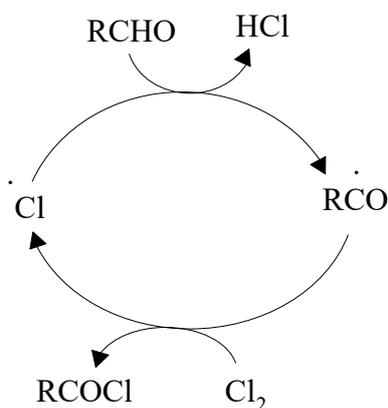


Cette voie est peu favorisée dans des milieux riches en dioxygène car la réaction des radicaux acyle avec ce dernier est très rapide ($k_{O_2} = 1,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 23°C)⁽³⁰⁾ par rapport à la réaction de décarbonylation ($k_d = 10^2$ à 10^5 s^{-1} à 23°C)⁽²²⁾.

Ces résultats montrent que les réactions de radicaux acyle avec du dioxygène sont des processus très rapides ce qui peut expliquer la facilité des aldéhydes à s'autoxyder en présence d'air.

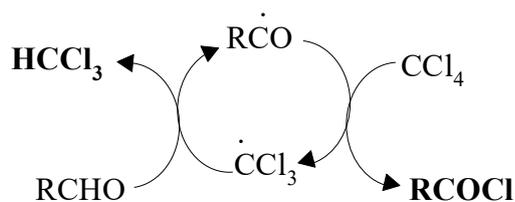
Arrachement d'un atome d'halogène

Des chlorures d'acides peuvent être obtenus à partir de radicaux acyle par arrachement de chlore à une molécule de dihalogène⁽³¹⁾.



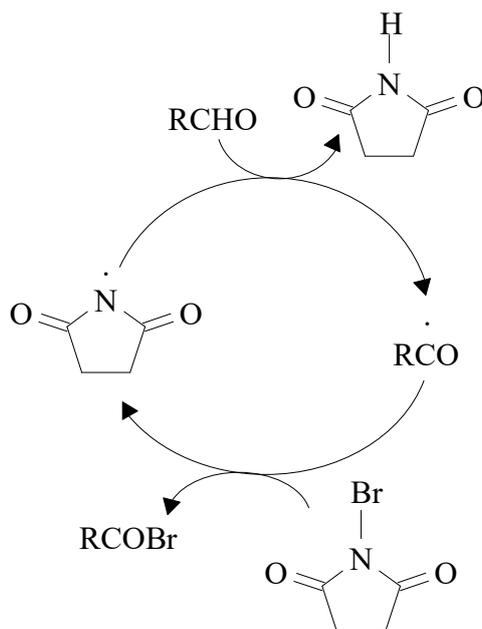
Cette réaction est peu sélective et les conditions réactionnelles sont dures. Elle est limitée par la formation de chloroalcane.

Winstein⁽⁶⁾ a décrit, en 1947, la réaction de l'isovaléraldéhyde dans le tétrachlorométhane à 80°C . Il obtenait sélectivement un chlorure d'acide. Sa formation peut s'expliquer par le mécanisme suivant :



Les aldéhydes aromatiques réagissent dans le tétrachlorométhane ou dans le bromotrichlorométhane à des températures proches de 180°C ⁽³²⁾. Lee⁽³³⁾ a montré en 1968 que lorsque des aldéhydes aromatiques étaient irradiés dans le bromotrichlorométhane à 80°C , les bromures d'acides étaient uniquement obtenus. Cette réaction est sensible aux effets polaires. Ainsi, suivant les substituants présents sur le cycle aromatique la réaction est plus ou moins favorisée.

Par réaction avec le N-bromosuccinimide, Cheung⁽³⁴⁾ a pu obtenir par voie photochimique les bromures d'acides dérivés des aldéhydes avec des rendements allant de 23 à 84%.



Ingold et coll.⁽³⁰⁾ ont publié, alors que notre travail était en cours, plusieurs constantes de vitesses de réactions d'arrachement d'atome d'halogène par les radicaux acyle. Ils se sont servi pour cela de la photolyse laser éclair avec comme détecteur un spectromètre infrarouge.

Réaction	k (M ⁻¹ .s ⁻¹) à 23°C
CH ₃ ĊO + CCl ₄	9,6.10 ⁴
(CH ₃) ₂ CHĊO + CCl ₄	31.10 ⁴
(CH ₃) ₃ CĊO + CCl ₄	8,8.10 ⁴
CH ₃ CH ₂ ĊO + BrCCl ₃	7.10 ⁸
(CH ₃) ₂ CHĊO + BrCCl ₃	5,9.10 ⁸

Tableau I-5. Constantes de vitesse de réaction des radicaux acyle sur des solvants perhalogénés

Les résultats montrent que les constantes de vitesse de transfert d'halogène à un radical acyle sont beaucoup plus élevées dans le cas du bromotrichlorométhane que dans celui du tétrachlorométhane sans doute à cause de la plus faible énergie de la liaison C-Br.

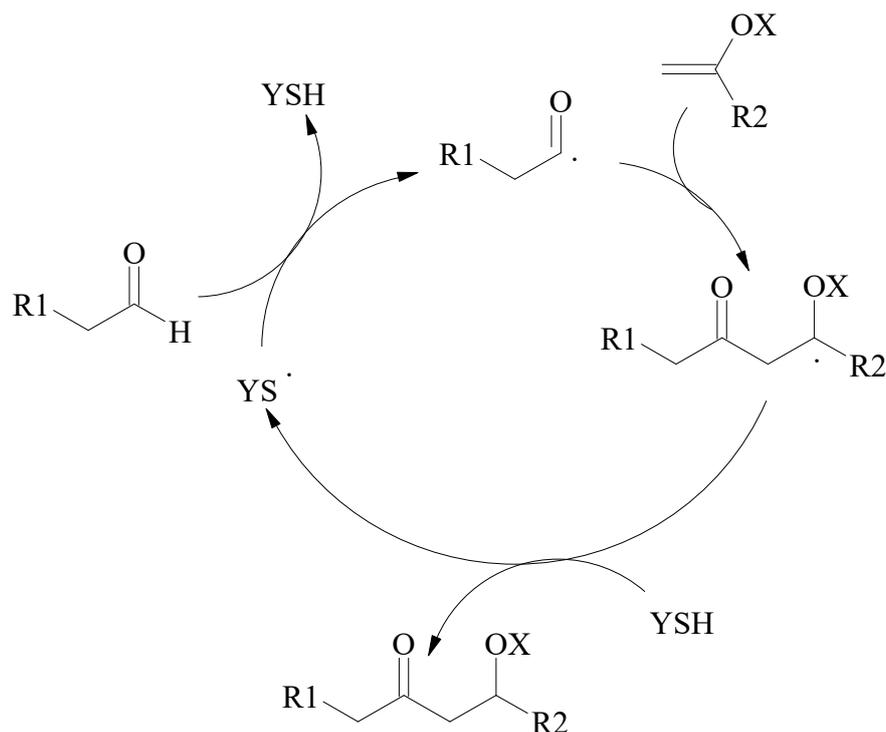
3.3. Additions à des doubles et triples liaisons

Les additions d'un radical acyle à des doubles et des triples liaisons permettent de synthétiser des cétones. Des additions intermoléculaires et intramoléculaires ont été identifiées.

Addition intermoléculaire

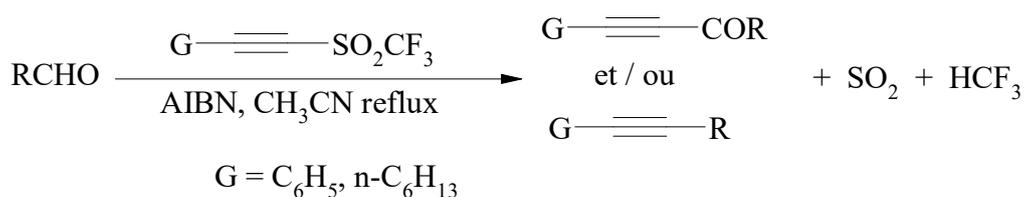
La première réaction d'addition radicalaire d'aldéhyde à des doubles liaisons C=C a été découverte par Kharasch⁽³⁵⁾. Elle est gouvernée par la réactivité des radicaux acyle. Elle est sensible à leur décarbonylation^(36, 37, 38) et aux effets polaires^(39, 40, 41, 42).

Roberts et coll.⁽⁴³⁾ ont montré récemment que la catalyse des thiols sur l'addition radicalaire d'aldéhydes à des doubles liaisons non activées permettait des rendements de 45 à 90 % en cétone.



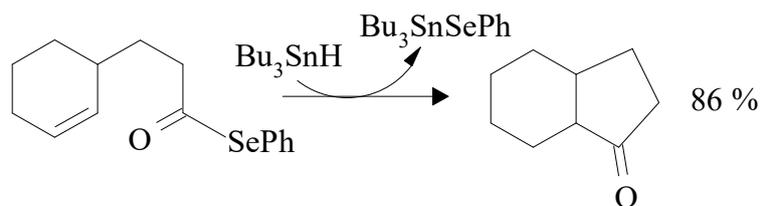
L'addition radicalaire d'aldéhydes à des triples liaisons ne conduit pas qu'au produit de monoaddition. En effet, ce dernier est un alcène pauvre en électrons qui réagit rapidement avec les radicaux acyle nucléophiles pour conduire, à terme, à une dicétone⁽⁴⁴⁾.

Fuchs et coll.⁽⁴⁵⁾ ont réussi dernièrement une substitution homolytique bimoléculaire d'un radical acyle sur deux dérivés acétyléniques particuliers avec de bons rendements, mais avec toujours un produit secondaire résultant de la décarbonylation de l'aldéhyde.



Addition intramoléculaire

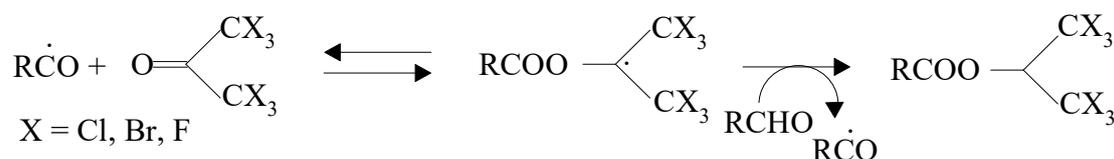
Les réactions intramoléculaires ont été étudiées plus récemment. Dans ce cas, les additions de radicaux acyle à des doubles et des triples liaisons ont permis d'obtenir des cétones cycliques comme dans l'exemple suivant :



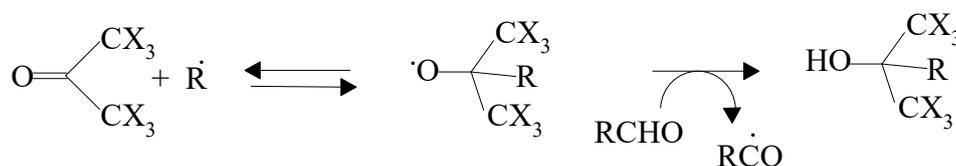
Les constantes de vitesse des cyclisations 5,6,7 exo-trig sont élevées. Elles sont de l'ordre de 10^5 à 10^7 s⁻¹ à 80°C⁽³⁾. Ces réarrangements monomoléculaires de radicaux sont donc la plupart du temps plus favorables que la réaction de décarbonylation. Les substituants électroattracteurs sur la double liaison favorisent la cyclisation par l'effet polaire en augmentant la constante de vitesse de cyclisation⁽³⁾.

Addition au groupe carbonyle

L'addition de radicaux acyle au groupe carbonyle conduit à des esters. Dans ce but, Urry a étudié, en 1967, l'addition de radicaux acyle à des cétones polyhalogénées⁽⁴⁶⁾ :



Une réaction compétitive peut avoir lieu. Il s'agit de l'addition du radical alkyle obtenu lui-même par décarbonylation du radical acyle, au groupe carbonyle.

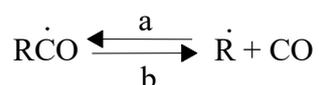


Ainsi, deux produits peuvent être obtenus : un ester et un alcool. Lorsque X = F, il a obtenu un rendement global de 83% d'ester et 10% d'alcool.

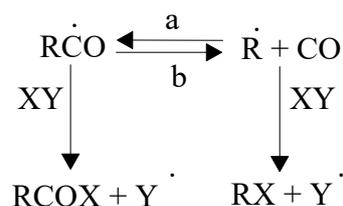
L'addition de radicaux alkyle à une fonction carbonyle a aussi été décrite par Maruyama et coll⁽⁸⁾. Les rendements en alcools sont de l'ordre de 10% à partir d'aldéhydes linéaires ou β-substitués.

4. Conclusion

Il a été montré que les aldéhydes réagissaient homolytiquement par l'intermédiaire de radicaux acyle. Ces derniers peuvent se décarboxyler selon une réaction réversible pour produire des radicaux alkyle :



Avec des conditions particulières, les sens a ou b peuvent être favorisés. Néanmoins, le sens a nécessitant des pressions élevées en monoxyde de carbone, seule la décarbonylation est généralement prise en compte. Toutefois, il faut considérer que cette réaction équilibrée est intégrée dans une succession de réactions élémentaires comme dans les réactions de substitutions mentionnées ci-dessous :



Les réactions sont souvent effectuées dans des conditions de contrôle cinétique et ce sont les compétitions entre les réactions des radicaux acyle et alkyle qui définissent les produits de la réaction. Le schéma réactionnel représenté ci-dessus traduit la richesse et les limites de la chimie radicalaire des aldéhydes.

Chapitre 2

GENERALITES SUR LES RADICAUX ALKYLE

Les radicaux alkyle étant des intermédiaires réactionnels intervenant très souvent dans ce travail, nous avons voulu décrire sommairement dans ce chapitre leurs caractéristiques, leurs modes de création et leurs réactions principales.

1. Caractéristiques des radicaux alkyle⁽⁴⁷⁾

Les radicaux alkyle sont de géométrie plane ou pyramidale. Leur stabilité dépend d'aspects thermodynamiques et cinétiques.

1.1. Stabilité thermodynamique :

L'énergie de stabilisation E_s d'un radical $R\cdot$, par rapport au radical $CH_3\cdot$, peut être définie par la relation suivante :

$$E_s(R\cdot) = EDL(CH_3-H) - EDL(R-H)$$

où $E_s(R\cdot)$ représente la différence entre l'énergie de dissociation d'une liaison C-H du méthane choisie en référence et arbitrairement fixée à 0 et celle de la liaison R-H (tableau I-6).

R-H	EDL (KJ/mol)	Es(R·) (KJ/mol)
CH ₃ -H	439	0
CH ₃ -CH ₂ -H	410	29
HO ₂ C-CH ₂ -H	405	34
Cl ₃ C-H	401	38
(CH ₃) ₂ CH-H	397	42
(CH ₃) ₃ C-H	389	50
CH ₃ -O-CH ₂ -H	389	50
OHC-CH ₂ -H	384	55
C ₆ H ₅ -CH ₂ -H	355	84

Tableau I-6. Energies de dissociation de liaison (EDL) de R-H et énergies de stabilisation Es de R·.

Les facteurs qui stabilisent le radical et donc affaiblissent la liaison R-H sont de plusieurs types :

- L'hyperconjugaison est responsable de la séquence de stabilité suivante :



- La mésomérie entraîne une stabilisation par résonance. Elle concerne notamment les radicaux conjugués avec des systèmes insaturés.

- L'effet captodatif traduit la présence simultanée sur le carbone radicalaire d'un substituant électroattracteur et d'un substituant électrodonneur. L'énergie de stabilisation supplémentaire ΔE est calculée par l'expression suivante :

$\Delta E = [E_s(\text{X-R}\cdot\text{-H}) + E_s(\text{Y-R}\cdot\text{-H})] - E_s(\text{X-R}\cdot\text{-Y})$ où X est un substituant électrodonneur et Y un substituant électroattracteur.

Cet effet produit une stabilisation supérieure à celle correspondant à la somme des effets apportés par chacun des substituants pris indépendamment ($\Delta E < 0$).

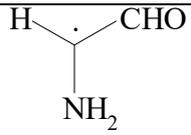
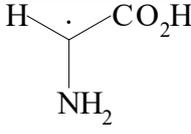
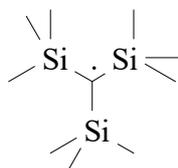
Radical	EDL (KJ/Mol)	E_s (KJ/Mol)	E_s^* (KJ/Mol)	ΔE (KJ/Mol)
	305	130	113	-17
	317	121	96	-25

Tableau I-7. Energies de dissociation de liaison EDL(R-H), E_s énergies de stabilisation calculées à partir des EDL, E_s^* calculée par somme des stabilités de chaque groupe, ΔE ($= E_s^* - E_s$).

1.2. Stabilité cinétique :

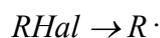
Un encombrement stérique important autour du centre radicalaire diminue fortement sa réactivité vis-à-vis d'un substrat, augmentant ainsi fortement la durée de vie de l'espèce radicalaire, comme par exemple :



temps de 1/2 vie : 200s

2. Sources de radicaux alkyle

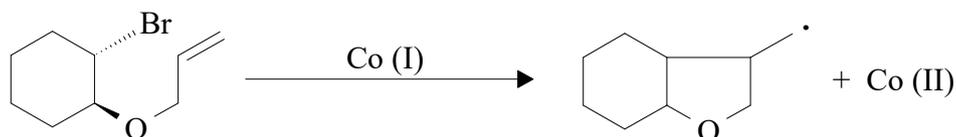
Les radicaux alkyle interviennent dans de nombreuses réactions comme espèces transitoires. De ce fait, un certain nombre de ces réactions, décrites ci-dessous, se sont avérées d'excellentes méthodes de production de telles entités.



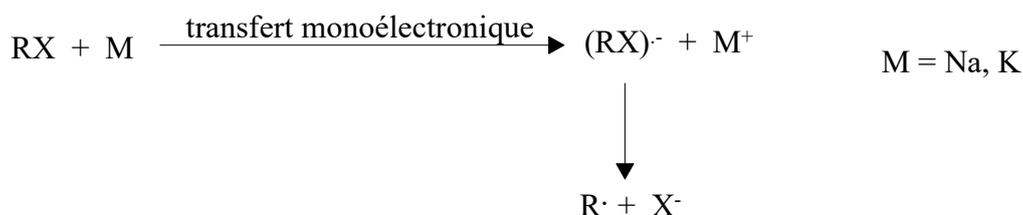
Les radicaux tributylstannyle^(48, 49, 50, 51, 52) et tributylgermyl⁽⁵³⁾ réagissent rapidement avec les halogénures d'alkyle pour engendrer des radicaux alkyle :



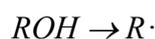
Les dérivés du cobalt^(54, 55, 56) réagissent avec les halogénures d'alkyle via un mécanisme radicalaire :



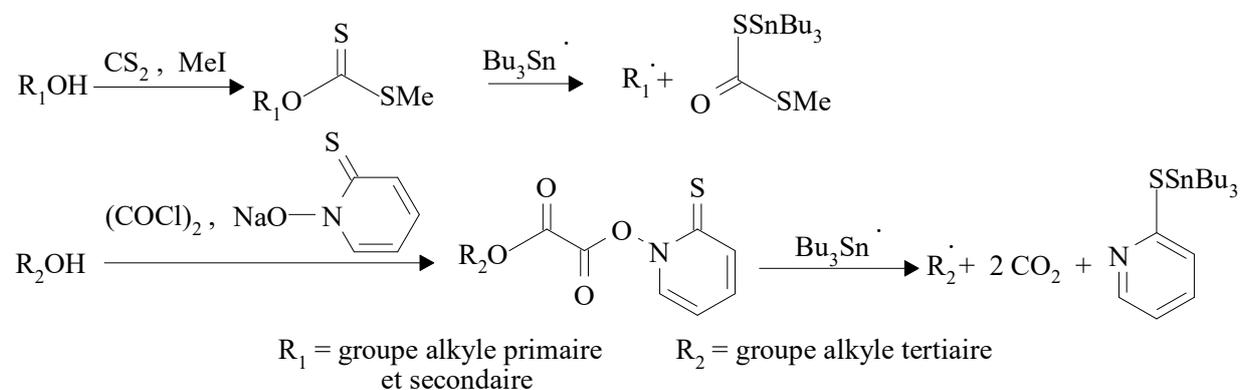
Le sodium et le potassium^(57, 58, 59) sont aussi connus pour réagir avec les halogénoalcanes en créant des radicaux alkyle :



Il est à noter que pour la plupart des composés RX, le composé obtenu par transfert monoélectronique n'existe pas toujours, la décomposition étant spontanée.

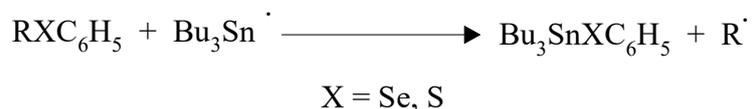


Les alcools primaires⁽⁶⁰⁾, secondaires⁽⁶⁰⁾ et tertiaires⁽⁶¹⁾ peuvent être considérés comme des précurseurs de radicaux alkyle, car leurs produits de transformation soufrés réagissent avec les radicaux tributylstannyle en produisant de telles espèces :

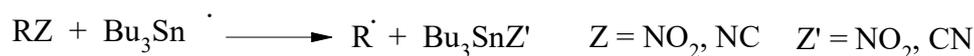




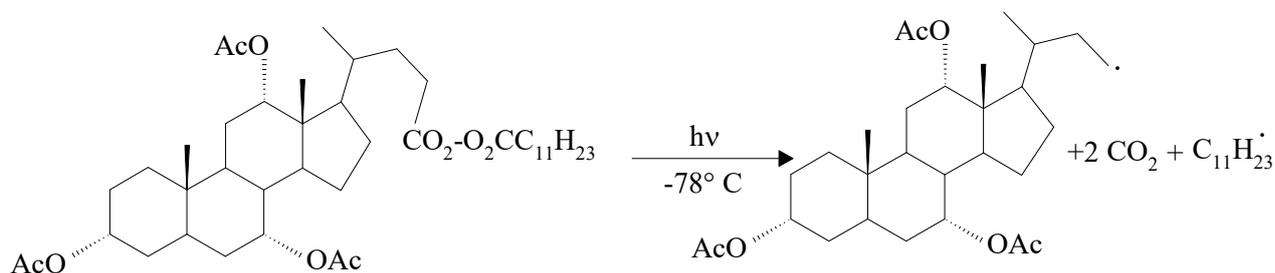
La réaction de radicaux trialkylstannyle avec les sélénioéthers^(62, 63) et les thioéthers⁽⁶⁴⁾ donne naissance à des radicaux alkyle :



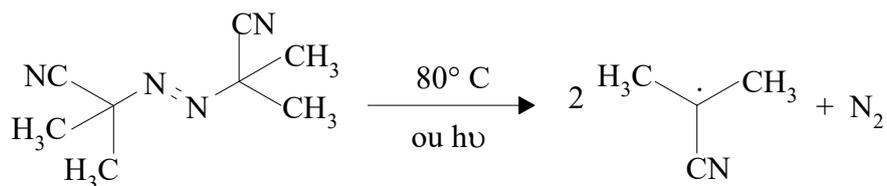
Des radicaux alkyle sont produits dans la réaction des radicaux tributylstannyle avec les nitroalcanes RNO_2 lorsque R est un groupe alkyle secondaire ou tertiaire⁽⁶⁵⁾ ou sur des isonitriles⁽⁶⁶⁾ :



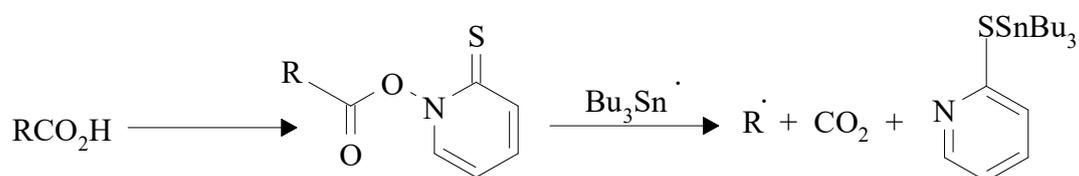
Les décompositions radicalaires de peroxydes de diacyle⁽⁶⁷⁾ produisent des radicaux alkyle :



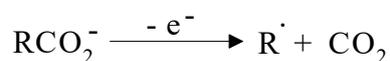
Les diazoalcanes se décomposent sous l'effet de la lumière ou de la température pour former des radicaux alkyles^(68, 69), comme par exemple l'AIBN :



Barton a montré au cours de ces deux dernières décennies que les acides carboxyliques sont d'excellents précurseurs de radicaux alkyle via leurs esters thiohydroxamiques⁽⁷⁰⁾ :



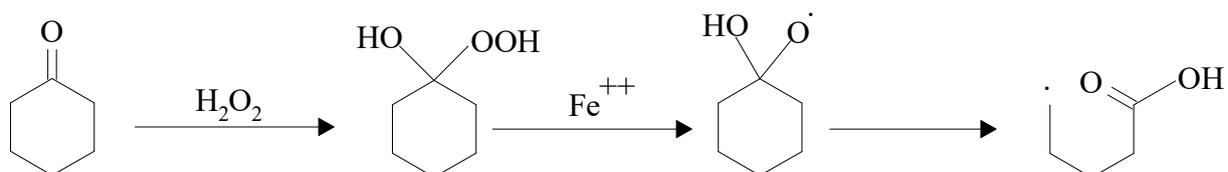
La réaction de Kolbe^(71, 72), beaucoup plus ancienne et assez efficace, permet aussi de créer des radicaux alkyle par voie électrochimique :

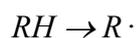


Elle conduit à des dimères, ce qui est sa limitation, car les radicaux ne sont pas libres et restent à la surface des électrodes.

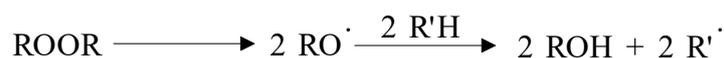


Signalons aussi le cas particulier de production de radicaux alkyle dans la réaction d'une cétone avec le peroxyde de dihydrogène en présence de fer II^(5, 73, 74) comme dans l'exemple suivant :

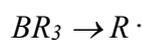




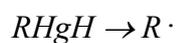
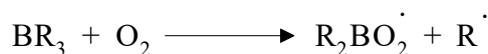
Les radicaux oxyde produits par la décomposition de dérivés peroxydiques sont capables d'arracher des hydrogènes à des dérivés hydrocarbonés pour produire des radicaux alkyle⁽⁷⁵⁾ :



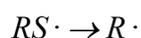
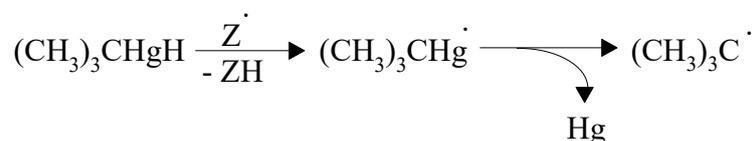
Les radicaux oxyde peuvent aussi engendrer des radicaux alkyle par β -scission (un cas de β -scission est présenté au bas de la page 30).



Les trialkylboranes réagissent sur le dioxygène pour engendrer des radicaux alkyle⁽⁷⁶⁾ :



Les hydrures organomercuriques formés au cours de la réduction d'halogénoalkylmercuriques se sont avérés être de bons précurseurs de radicaux alkyle⁽⁷⁷⁾ :



Les radicaux thiyle peuvent aussi donner des radicaux alkyle⁽⁷⁸⁾ :



3. Réaction des radicaux alkyle

3.1. Réactivité des radicaux alkyle⁽⁴⁷⁾

La réactivité des radicaux alkyles dépend de facteurs thermodynamiques et cinétiques.

Les facteurs thermodynamiques

Plus le radical attaquant est instable et le radical formé stabilisé, plus la réaction aura tendance à être exothermique et rapide comme nous le voyons dans celle des radicaux alkyle avec l'hydruure de tributylétain (tableau I-8).

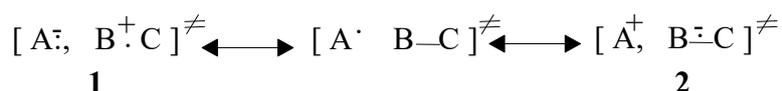
R· + n-Bu ₃ SnH → RH + n-Bu ₃ Sn·			
R·	EDL(RH) (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	k _{25°C} (M ⁻¹ .s ⁻¹)
Me·	435	-125	10 ⁷
Et·	410	-100	2,3.10 ⁶
iPr·	398	-88	1,5.10 ⁶

Tableau I-8. Constantes de vitesses absolues de divers radicaux vis à vis de n-Bu₃SnH

Les réactions radicalaires sous contrôle entropique sont peu nombreuses : ce sont essentiellement les réactions intramoléculaires.

Les facteurs cinétiques

Lors de la réaction entre un radical A· et une molécule B-C, il peut apparaître dans l'état de transition un éclatement de charges :



La forme **1** est favorisée lorsque l'atome A a une forte affinité électronique et la liaison B-C un potentiel d'ionisation faible. La forme **2** est prépondérante lorsque l'affinité électronique de la liaison B-C est grande et le potentiel d'ionisation du radical A· est faible.

Ainsi la contribution de la forme **1** ou **2** abaisse l'état de transition et favorise la réaction grâce à un effet dit polaire (tableau I-9).

Ces effets sont aussi expliqués par la théorie des orbitales frontières.

$X\cdot + H-R \rightarrow X-H + R\cdot$			
X·	H-R	Ea (KJ/mol)	Formule limite polaire de l'état de transition
Cl·	H-C(CH ₃) ₃	1	$[\text{Cl}\bar{\cdot}, \text{H}^{\dagger}\text{C}(\text{CH}_3)_3]^{\neq}$
Cl·	H-CCl ₃	27	-
CH ₃ ·	H-C(CH ₃) ₃	34	-
CH ₃ ·	H-CCl ₃	24	$[\text{CH}_3^{\dagger}, \text{H}^{\dagger}\text{-CCl}_3]^{\neq}$

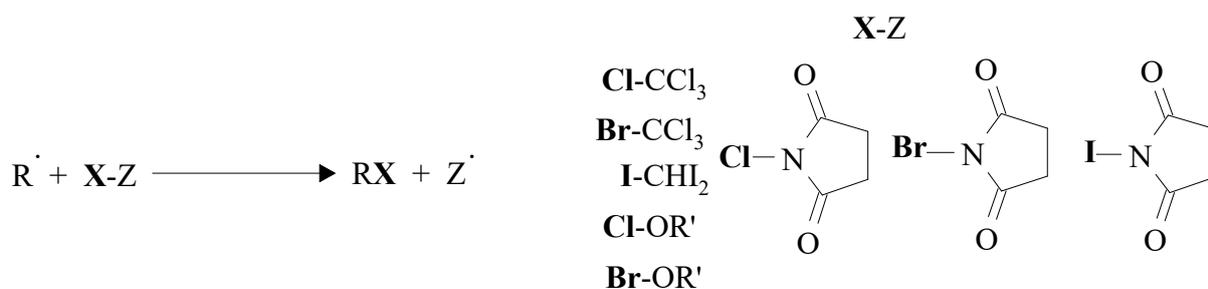
Tableau I-9. Energies d'activation de diverses substitutions homolytiques bimoléculaires

Les additions de radicaux alkyle à des insaturations dépendent aussi d'effet polaires qui seront présentés dans les généralités de la troisième partie (p 111).

3.2. Réaction de substitution sur des atomes monovalents

Transfert d'halogène

Le tétrachlorométhane^(79, 80), le bromotrichlorométhane^(81, 82, 83), l'iodoforme⁽⁸⁴⁾, les hypochlorites et hypobromites d'alkyle^(85, 86), le N-chlorosuccinimide⁽⁸⁷⁾, le N-bromosuccinimide^(88, 89, 90, 91, 92) et le N-iodosuccinimide⁽⁹³⁾ sont utilisés comme agent d'halogénéation de radicaux alkyle :



Transfert d'hydrogène

Les radicaux alkyle $R\cdot$ réagissent avec les hydrures métalliques. L'exemple des hydrures de trialkylétain est le plus connu.

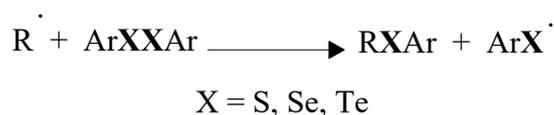


Le nombre de publications⁽⁹⁴⁾ décrivant l'action de l'hydrure de tributylétain sur les radicaux alkyles témoigne de l'importance de cette réaction en synthèse.

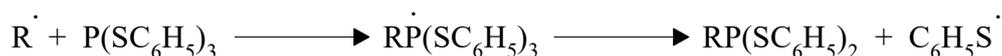
La réaction de radicaux alkyle sur des thiols^(84, 95, 96, 97) est aussi utilisée dans la formation de composés RH.

3.3. Réaction de substitution sur des atomes multivalents*Atomes divalents*

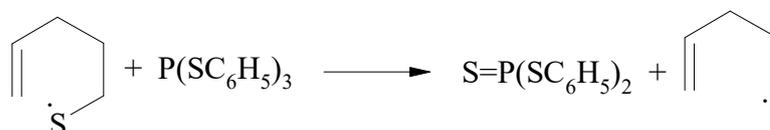
Les disulfures, ditellures et disélénaures réagissent avec les radicaux alkyle pour donner des sulfures, des tellures et des sélénaures^(98, 99, 100, 101) :

*Atomes trivalents*

Les radicaux alkyle primaires conduisent par réaction avec les dérivés du phosphore⁽¹⁰²⁾ à des dérivés phosphorés de substitution par un mécanisme d'addition élimination :



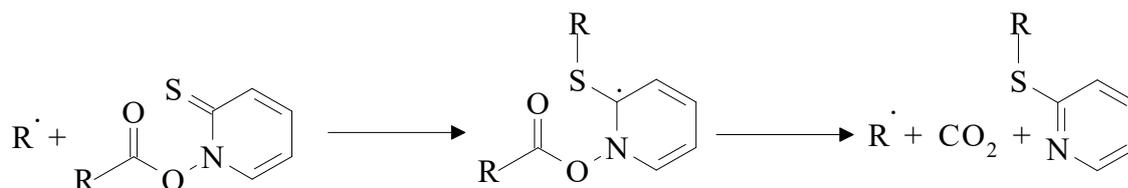
De même les radicaux thiyle réagissent avec les dérivés du phosphore pour donner des radicaux alkyle⁽⁷⁸⁾ :



3.4. Réaction d'addition radicalaire

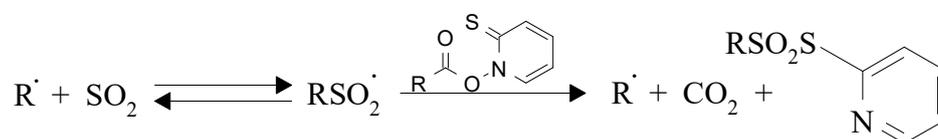
Esters thiohydroxamiques

Les radicaux alkyle réagissent sur des esters thiohydroxamiques pour donner des alkylthiopyridines⁽⁸⁴⁾ :



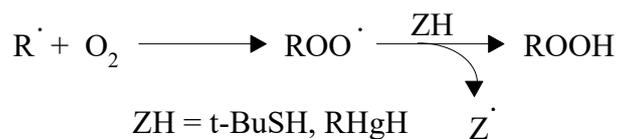
Anhydride sulfureux

Les radicaux alkyles s'additionnent au dioxyde de soufre⁽¹⁰³⁾ d'une façon réversible⁽¹⁰⁴⁾ pour donner le radical $\text{RSO}_2\cdot$. Barton a notamment mis à profit cette réaction pour accéder à des sulfones⁽¹⁰⁵⁾ :



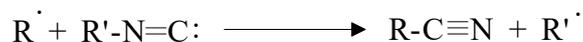
Oxygène

Les radicaux alkyle réagissent avec le dioxygène pour donner des radicaux alkylperoxyde capables d'arracher un atome d'hydrogène, conduisant à des hydroperoxydes^(84, 106, 107) :



Isonitriles

Des nitriles sont obtenus lors de l'attaque d'isonitriles par les radicaux alkyle^(108, 109) :

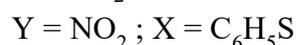
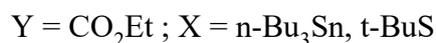
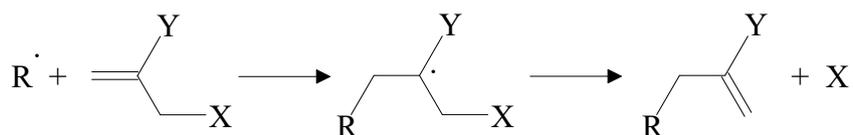
*Monoxyde de carbone*

Cette réaction est mentionnée ici pour rappel car elle a déjà été étudiée dans le chapitre des généralités traitant des radicaux acyle (p 10).

Double liaison carbone-carbone

Les caractéristiques principales de ces réactions seront détaillées dans le chapitre portant sur les généralités des peroxyacétals insaturés (p 111). Seules les réactions d'addition-élimination seront décrites dans ce paragraphe.

L'addition de radicaux alkyle à des doubles liaisons carbone-carbone activées comportant de bons groupes partant en position allylique a été décrite par de nombreux auteurs^(110, 111, 112) comme permettant leur allylation :



Ce type de réaction intervient aussi lorsque la double liaison n'est pas activée⁽¹¹³⁾ (Y = Me ou alkyle).

4. Conclusion

Les aldéhydes peuvent, après formation d'un radical acyle suivie d'une décarbonylation, engendrer des radicaux alkyle qui, nous l'avons vu, possèdent de nombreuses possibilités synthétiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Adrian, F.J.; Cochran, E.L.; Bowers, V.A. *J.Chem.Phys.* **1962**, *36*, 1661-1672. Brivati, J.A.; Keen, N.; Symons, M.C.R. *J.Chem.Soc.* **1962**, 237-243.
- (2) Herzberg, G.; Ramsay, D.A. *Proc.Roy.Soc.* **1955**, *A 233*, 34-54. Shirk, J.S.; Pimentel, G.C. *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, *90*, 3349-3351.
- (3) Boger, D.L.; Mathvink, R.J. *J.Org.Chem.* **1992**, *57*, 1429-1443.
- (4) Solly, R.K.; Benson, S.W. *J.Am.Chem.Soc.* **1971**, *93*, 1592-1595. Alfassi, Z.B.; Golden, D.M. *J.Am.Chem.Soc.* **1973**, *95*, 319-323. Kerr, J.A. *Chem.Rev.* **1966**, *66*, 465-500.
- (5) Minisci, F.; Porta, O. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press **1974**, *16*, 123-180. Minisci, F. *Synthesis* **1973**, 1-24.
- (6) Winstein, S. *J.Am.Chem.Soc.* **1947**, *69*, 2916-2917.
- (7) Birrel, R.N.; Trotman-Dickenson, A.F. *J.Chem.Soc.* **1960**, 2059-2063.
- (8) Maruyama, K.; Tanuichi, M.; Oka, S. *Bull.Chem.Soc.Jpn* **1974**, *47*, 712-714.
- (9) Tanaki, O.; Mihashi, S.; Yanagisawa, I.; Nikaido, T.; Shinbata, S. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4523-4537.
- (10) Bhatia, B.; Punniyamurthy, T.; Iqbal, J. *J.Org.Chem.* **1993**, *58*, 5518-5523.
- (11) Cooper, T.A.; Waters, W.A. *J.Chem.Soc.* **1964**, 1538-1543.
- (12) Vinogradov, M.G.; Verenchikov, S.P.; Nikishin, G.I. *Kinet.Katal.* **1971**, *12*, 45-49. CA : 74.111340h.
- (13) Wiberg, K.B.; Ford, P.C. *J.Am.Chem.Soc.* **1969**, *91*, 124-132.
- (14) Turro, N.J. *Energy Transfer and Organic Photochemistry*, Leermakers, P.A.; Weissberg, A. Ed., Interscience Publishers, New York, **1969**, 193.
- (15) Yang, N.C.; Feit, E.D. *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, *90*, 504-506.
- (16) Brook, A.G.; Dillon, P.J.; Pearce, R. *Can.J.Chem.* **1971**, *49*, 133-135.
- (17) Crich, D.; Chen, C.; Hwang, J.T.; Yuan, H.; Papadatos, A.; Walter, R.I. *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, *116*, 8937-8945.
- (18) Penn, J.H.; Liu, F. *J.Org.Chem.* **1994**, *59*, 2608-2612.
- (19) Barton, D.H.R.; George, M.V.; Tomoeda, M. *J.Chem.Soc.* **1962**, 1967-1974.
- (20) Chatgililoglu, C.; Lucarini, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1299-1302.

- (21) Luszytk, J.; Luszytk, E.; Maillard, B.; Lunazzi, L; Ingold, K.U. *J.Am.Chem.Soc.* **1983**, *105*, 4475-4477. Luszytk, J.; Luszytk, E.; Maillard, B.; Ingold, K.U. *J.Am.Chem.Soc.* **1984**, *106*, 2923-2931.
- (22) Chatgialloglu, C.; Ferreri, C.; Lucarini, M.; Pedrielli, P.; Pedulli, G.F. *Organometallics* **1995**, *14*, 2672-2676.
- (23) Thaler, W.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1967**, *89*, 1902-1908.
- (24) Ryu, I.; Yamazaki, H.; Ogawa, A.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, *115*, 1187-1189.
- (25) Nagahara, N.; Ryu, I.; Kambe, N.; Komatsu, M.; Sonoda, N. *J.Org.Chem.* **1995**, *60*, 7384-7385.
- (26) Applequist, D.E.; Kaplan, L. *J.Am.Chem.Soc.* **1965**, *87*, 2194-2200.
- (27) a) Berman, J.D.; Stanley, J.H.; Sherman, W.V.; Cohen, S.G. *J.Am.Chem.Soc.* **1963**, *85*, 4010-4013. Cohen, S.G.; Berman, J.D.; Orman, S. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 43-49. b) Cadogan, J.I.; Hey, D.H.; Aock, A.O.S. *Chem.Ind.* **1964**, 753.
- (28) Ryu, I.; Sonoda N. *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.* **1996**, *35*, 1050-1066.
- (29) a) Caputo, R.; Mangoni, L.; Previtera, L.; Iaccarino, R. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2047-2051. Caputo, R.; Previtera, L.; Monaco, P.; Mangoni, L. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 963-967. Chapuis, C.; Brauchli, B. *Helv.Chim.Acta* **1993**, *76*, 2070-2088. Kigoshi, Y.; Imamura, A.; Sawada, A.; Niwa, H.; Yamada, K. *Bull.Chem.Soc.Jpn* **1991**, *64*, 3735-3737. b) Walling, C. *Free Radicals in Solution*, J. Wiley, New York **1957**, 399.
- (30) Brown, C.E.; Neville, A.G.; Rayner, D.M.; Ingold, K.U.; Luszytk, J.; Ingold, K.U. *Aust.J.Chem.* **1995**, *48*, 363-379.
- (31) Clarke, H.T.; Taylor, E.R. *Organic Syntheses, John Wiley & Sons* **1941**, *Coll.Vol.1*, 155-156.
- (32) Ol'dekop, Y.A.; Kalinima, A.M.; Shklyar, S.A. *Dokl.Akad.Nauk.S.S.S.R.* **1961**, *139*, 1383-1385. CA : 56.400c. Ol'dekop, Y.A.; Kalinima, A.M. *Zh.Obshch.Khim.* **1964**, *34*, 3473-3478. CA : 62.3972b.
- (33) Lee, K.H. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4793-4803.
- (34) Cheung, Y.F. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3809-3810.
- (35) Kharasch, M.S.; Urry, W.H.; Kuderna, B.M. *J.Org.Chem.* **1949**, *14*, 248-253.
- (36) Ladd, E.C.; Kiley, L.Y. *Brevet Américain* **1951**, *2*, 552, 980.
- (37) Brubaker, M.M.; Coffman, D.D.; Hoehn, H.H. *J.Am.Chem.Soc.* **1952**, *74*, 1509-1515.

- (38) Coffman, D.D.; Pinkney, P.S.; Wall, F.T.; Wood, W.H.; Young, H.S. *J.Am.Chem.Soc.* **1952**, *74*, 3391-3393.
- (39) Sosnovski, G. *Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry*, Mc Millan, New York **1964**, 125. Walling, C.; Huysen, E.S. *Organic Reactions*, Wiley, New York **1963**, 91-149. Vinogradov, M.G.; Nikishin, G.I. *Zh.Org.Khim.* **1967**, *3*, 2074-2075. CA : 68.38682r.
- (40) Lalande, R.; Bourgeois, M.J.; Bazile, Y. *C.R.Acad.Sc.Paris* **1967**, *265*, 525-528, C. Gaiffe, A.; Castanet, J. *C.R.Acad.Sc.Paris* **1970**, *270*, 63-66, C.
- (41) Tabbaa, I.; Cazaux, M.; Lalande, R. *Bull.Soc.Chim.Belg.* **1983**, *92*, 1011-1014.
- (42) Boger, D.L.; Mathvink, R.J. *J.Org.Chem.* **1989**, *54*, 1777-1779. Gottschalk, P.; Neckers, D.C. *J.Org.Chem.* **1985**, *50*, 3498-3502.
- (43) Dang, H.S.; Roberts, B.P. *Chem.Commun.* **1996**, 2201-2202.
- (44) Montaudon, E.; Gardrat, C.; Lalande, R. *C.R.Acad.Sc.Paris* **1974**, *278*, 137-140, C. Montaudon, E.; Gardrat, C.; Lalande, R. *C.R.Acad.Sc.Paris* **1974**, *278*, 367-370, C.
- (45) Gong, J.; Fuchs, P.L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 787-790. Gong, J.; Fuchs, P.L. *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118*, 4486-4487.
- (46) Urry, W.N.; Nishihara, A.; Niu, J.H.Y. *J.Org.Chem.* **1967**, *32*, 347-352.
- (47) Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J. *Les radicaux libres en chimie organique*, Masson **1993**, 39-77.
- (48) Giese, B. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1985**, *24*, 553-565.
- (49) Curran, D.P.; Chen, M.H.; Kim, D. *J.Am.Chem.Soc.* **1986**, *108*, 2489-2490.
- (50) Keck, G.E.; Yates, J.B. *J.Am.Chem.Soc.* **1982**, *104*, 5829-5831.
- (51) Baldwin, J.E.; Kelly, D.R.; Ziegler, C.B. *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* **1984**, 133-134.
- (52) Russell, G.A.; Tashtoush, H.; Ngoviwatchai, P. *J.Am.Chem.Soc.* **1984**, *106*, 4622-4623.
- (53) Johnston, L.J.; Luszyk, J.; Wayner, D.D.M.; Abeywickreyma, A.N.; Beckwith, A.L.J.; Scaiano, J.C.; Ingold, K.U. *J.Am.Chem.Soc.* **1985**, *107*, 4594-4596.
- (54) Okabe, M.; Tada, M. *Chemistry Lett.* **1980**, 831-834.
- (55) Ladlow, M.; Pattenden, G. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4317-4320.
- (56) Torii, S.; Inokuchi, T.; Yukawa, T. *J.Org.Chem.* **1985**, *50*, 5875-5877.
- (57) Garst, J.F. *Acc.Chem.Res.* **1971**, *4*, 400-406.
- (58) Bailey, W.F.; Gagnier, R.P.; Patricia, J.J. *J.Org.Chem.* **1984**, *49*, 2098-2107.
- (59) Ashby, E.C.; Pham, T.N.; Park, B. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4691-4694.

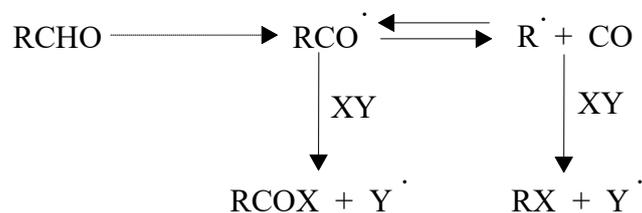
- (60) Giese, B.; Gonzalez-Gomez, J.A.; Witzel, T. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1984**, *23*, 69-70.
- (61) Barton, D.H.R.; Crich, D. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 757-760.
- (62) Burke, S.D.; Fobare, W.F.; Armistead, D.M. *J.Org.Chem.* **1982**, *47*, 3348-3350.
- (63) Dupuis, J.; Giese, B.; Ruegge, D.; Fischer, H.; Korth, H.G.; Sustmann, R. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1984**, *23*, 896-898.
- (64) Choi, J.K.; Hart, D.J. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3959-3971.
- (65) Ono, N.; Miyake, H.; Tamura, R.; Kaji, A. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1705-1708. Ono, N.; Tamura, R.; Tanikaga, R.; Kaji, A. *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* **1981**, 71-72.
- (66) Leffler, J.E. *An introduction to free radicals*, J. Wiley & sons **1993**, 209.
- (67) Feldhues, M.; Schafer, H.J. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4213-4235.
- (68) Winiker, R.; Beckhaus, H.D.; Ruchardt, C. *Chem.Ber.* **1980**, *113*, 3456-3476.
- (69) Kratt, G.; Beckhaus, H.D.; Lindner, H.J.; Ruchardt, C. *Chem.Ber.* **1983**, *116*, 3235-3263.
- (70) Barton, D.H.R.; Crich, D.; Kretzschmar, G. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1055-1058.
- (71) Schafer, H.J. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1981**, *20*, 911-934.
- (72) Torii, S. *Electroorganic Synthesis*, Verlag Chemie, Weinheim **1985**.
- (73) Minisci, F. Galli, R.; Cecere, M.; Malatesta, V.; Caronna, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5609-5612.
- (74) Minisci, F.; Zammori, P.; Barnardi, R.; Cecere, M.; Galli, R. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 4153-4166.
- (75) Urry, W.H.; Stacey, F.W.; Huyser, E.S.; Juveland, O.O. *J.Am.Chem.Soc.* **1954**, *76*, 450-455.
- (76) Brown, H.C.; Midland, M.M. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1972**, *11*, 692-700.
- (77) Giese, B.; Kretzschmar, G. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1981**, *20*, 965-966. Giese, B.; Groninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2743-2746.
- (78) Walling, C. ; Pearson, M.S. *J.Am.Chem.Soc.* **1964**, *86*, 2262-2264.
- (79) West, J.P.; Schmerling, L. *J.Am.Chem.Soc.* **1950**, *72*, 3525-3527.
- (80) Ol'dekop, Y.A.; *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.* **1953**, *93*, 75-76.
- (81) Huyser, E.S. *J.Am.Chem.Soc.* **1960**, *82*, 394-396.
- (82) Kooijman, E.C.; Vegter, G.C. *Tetrahedron* **1958**, *4*, 382-392.
- (83) Huyser, E.S.; Schimke, H.; Burham, R.L. *J.Org.Chem.* **1963**, *28*, 2141-2143.
- (84) Barton, D.H.R.; Crich, D.; Motherwell, W.B. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3901-3924.
- (85) Walling, C.; Jacknow, B.B. *J.Am.Chem.Soc.* **1960**, *82*, 6113-6115.

- (86) Walling, C.; Padwa, A. *J.Org.Chem.* **1962**, *27*, 2976-2977.
- (87) Adam, J.; Gosselain, P.A.; Goldfinger, P. *Nature* **1953**, *171*, 704-705.
- (88) Wolh, A. *Ber.* **1919**, *52B*, 51-63.
- (89) Ziegler, K.; Spath, A.; Schaaf, E.; Schumann, W.; Winkelmann, E. *Ann.* **1942**, *551*, 80-119.
- (90) Djerassi, C. *Chem.Rev.* **1948**, *43*, 271-317.
- (91) Buu Hoi, N.P. *Rec.Chem.Prog.* **1952**, *13*, 30-36.
- (92) Horner, L.; Winkelmann, E.H. *Angew.Chem.* **1959**, *71*, 349-365.
- (93) Beebe, T.R.; Howard, F.M. *J.Am.Chem.Soc.* **1969**, *91*, 3379-3380.
- (94) Neumann, W.P. *Synthesis* **1987**, 665-683 et références citées.
- (95) Barton, D.H.R.; Crich, D. *J.Chem.Soc.Perkin.Trans. I* **1986**, 1603-1611.
- (96) Hoffmann, F.W.; Ess, R.J.; Simmons, T.C.; Hanzel, R.S. *J.Am.Chem.Soc.* **1956**, *78*, 6414.
- (97) Walling, C.; Rabinowitz, R. *J.Am.Chem.Soc.* **1957**, *79*, 5326. Walling, C.; Rabinowitz, R. *J.Am.Chem.Soc.* **1959**, *81*, 1243-1249.
- (98) Barton, D.H.R.; Bridon, D.; Zard, S.Z. *Heterocycles* **1987**, *25*, 449-462.
- (99) Erion, M.D.; Mc Murry, J.E. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 559-562.
- (100) Russell, G.A.; Ngoviwatchai, P.; Tashtoush, H.I.; Pla-Dalmau, A.; Khanna, R.K. *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, *110*, 3530-3538.
- (101) Branchaud, B.P.; Meier, M.S.; Malekzadeh, M.N. *J.Org.Chem.* **1987**, *52*, 212-217.
- (102) Barton, D.H.R.; Bridon, D.; Zard, S.Z. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4309-4312.
- (103) Kawamura, T.; Krusic, P.J.; Kochi, J.K. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 4075-4078.
- (104) Stauff, J. *Z.Elektrochem.* **1942**, *48*, 550-559.
- (105) Barton, D.H.R.; Lacher, B.; Misterkiewicz, B.; Zard, S.Z. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1153-1158.
- (106) Harding, K.E.; Marman, T.H.; Nam, D.H. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5605-5614.
- (107) Okamoto, T.; Oka, S. *J.Org.Chem.* **1984**, *49*, 1589-1594.
- (108) Curran, D.P.; Ko, S.B.; Josien, H. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1995**, *34*, 2683-2684.
- (109) Kim, S.S.; Yang, K.W.; Lee, C.S. *J.Org.Chem.* **1996**, *61*, 4827-4829.
- (110) Baldwin, J.E.; Adlington, R.M.; Birch, D.J.; Crawford, J.A.; Sweeney, J.B. *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* **1986**, 1339-1344.
- (111) Barton, D.H.R.; Crich, D. *J.Chem.Soc.Perkin.Trans. I* **1986**, 1613-1619.
- (112) Barton, D.H.R.; Togo, H.; Zard, S.Z. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5507-5516.

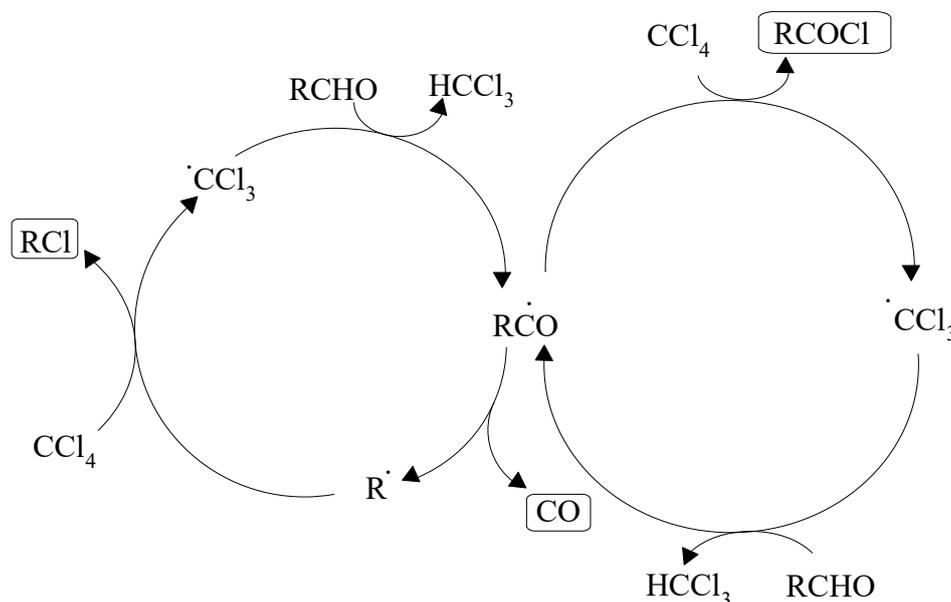
(113) Grignon, J. ; Servens, C. ; Pereyre, M. *J.Organometal.Chem.* **1975**, 96, 225-235.

SECONDE PARTIE

Les réactions radicalaires des aldéhydes font apparaître l'existence de réactions compétitives entre les radicaux acyle et alkyle comme le résume le schéma suivant :



Elles peuvent donc, a priori, conduire à un mélange d'au moins deux produits résultant des réactions des radicaux alkyle et acyle avec le composé XY. Winstein⁽¹⁾ a décrit en 1947 la réaction homolytique de l'isovaléraldéhyde dans le tétrachlorométhane à 80°C produisant sélectivement le chlorure d'acide correspondant. Par contre en 1965, Applequist⁽²⁾ effectuant une étude du même type de réaction à 135°C a étudié la formation de chlorures d'acides et de chloroalcane montrant l'intervention des réactions suivantes :



Alors que la réaction effectuée par Winstein⁽¹⁾ paraît synthétiquement intéressante, il n'en est pas de même pour celle de Applequist⁽²⁾ opérant dans des conditions plus dures. Néanmoins, ces études ont montré qu'il paraissait possible de réaliser la transformation fonctionnelle homolytique d'aldéhydes RCHO en halogénures d'acyle ou d'alkyle. Un contrôle des conditions de travail pourrait permettre d'orienter la réaction des radicaux acyle vers le piégeage par le composé XY (formation de RCOX) ou vers la décarbonylation

(formation à terme de RX). Tel est donc l'objectif de ce travail, abordé en l'absence de valeurs de constantes de vitesse des réactions des radicaux acyle.

Dans un premier chapitre nous décrirons les réactions de piégeage des radicaux acyle pour réaliser la transformation fonctionnelle aldéhyde-halogénure d'acide alors que le deuxième sera consacré aux essais relatifs au passage aldéhyde-halogénure d'alkyle. Le troisième chapitre recensera quelques tentatives de transformations fonctionnelles s'étant soldées par un échec.

Chapitre 1

REACTIONS RADICALAIRES D'ALDEHYDES TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES : $RCHO \rightarrow RCOX$

Les conditions expérimentales vont être mises au point en utilisant des aldéhydes dépourvus de fonctions. Par la suite, quelques aldéhydes fonctionnels seront utilisés afin d'évaluer les limites de la réaction.

1. Aldéhydes non fonctionnels

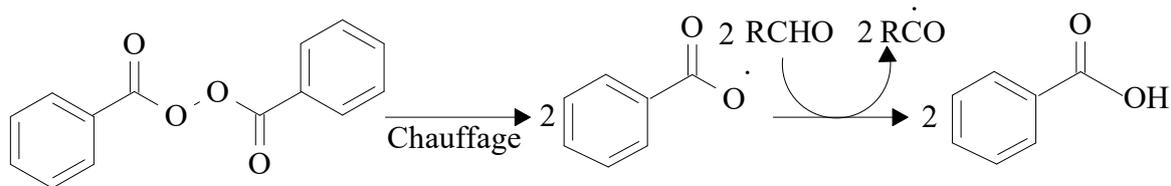
1.1. Etude de la réaction décrite dans les conditions de Winstein : définition des conditions de travail

Winstein⁽¹⁾, par la décomposition à 80°C du peroxyde de benzoyle dans une solution d'isovaléraldéhyde dans le tétrachlorométhane, a obtenu le chlorure d'isovaléroyle avec un rendement voisin de 60%.

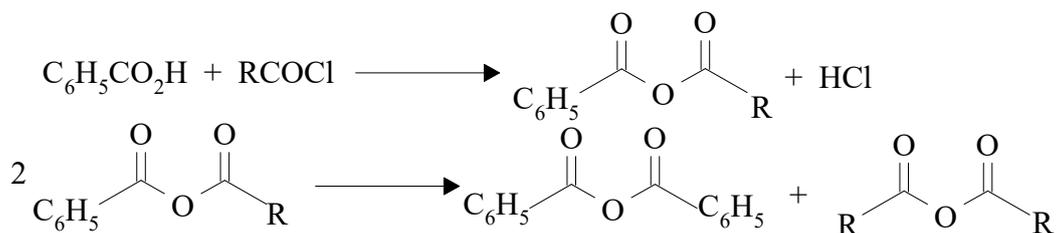
Afin de voir si cette réaction pouvait être synthétiquement intéressante nous avons décidé d'étendre ce travail. Pour cela, nous avons dans un premier temps effectué la réaction de Winstein⁽¹⁾ à partir du dodécanal **1***. L'analyse RMN montre qu'à côté du chlorure de dodécanoyle **2** (rendement = 50%) il se forme vraisemblablement un ester halogéné : le dodécanoate de 1-chlorododécyle **3**. Celui-ci ne peut pas être facilement analysé par chromatographie en phase gazeuse en raison de sa dégradation thermique. La même réaction effectuée avec l'heptanal **4** a permis de mettre en évidence par CPG l'heptanoate de 1-chloroheptyle **5** (rendement = 10 %) et ainsi de confirmer l'hypothèse précédente.

Il importe aussi de signaler que le spectre IR du résidu de distillation indique qu'il contient des fonctions anhydride ($\nu = 1819, 1750 \text{ cm}^{-1}$). L'analyse du mécanisme de la réaction radicalaire en chaîne permet notamment d'expliquer la formation de ce dernier type de produit. En effet, lors de l'amorçage nous avons formation d'acide benzoïque :

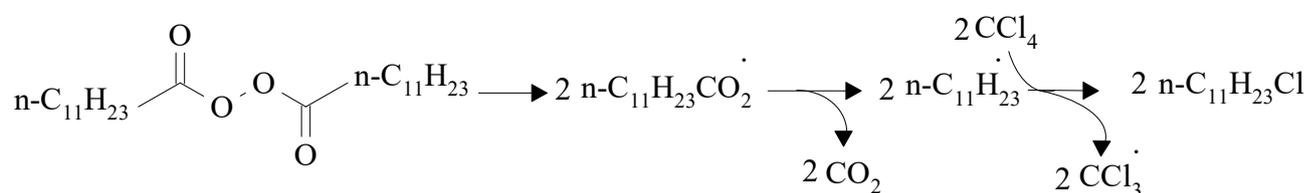
* Les formules chimiques des composés sont rassemblées sur une feuille en fin de mémoire.



La réaction des radicaux dodécanoyle sur le tétrachlorométhane produit du chlorure de dodécanoyle **2**. La réaction de ce dernier avec l'acide benzoïque conduit à un anhydride mixte pouvant se transformer en anhydrides symétriques :

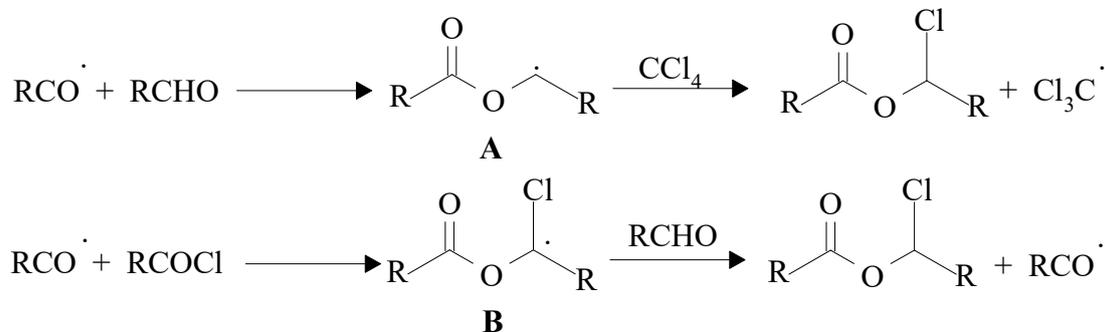


Il s'en suit donc une baisse du rendement en chlorure de dodécanoyle. Une hydrolyse basique du milieu après élimination du tétrachlorométhane en excès permet de récupérer tout l'acide dodécanoïque **6** issu de la transformation de l'aldéhyde mais il est pollué par de faibles quantités d'acide benzoïque. Afin d'éliminer la formation d'acide dans la phase d'amorçage nous avons fait appel à un autre peroxyde de diacyle : le peroxyde de lauroyle. C'est un amorceur tout aussi efficace que le peroxyde de benzoyle mais il ne forme pas de sous-produit acide lors de sa décomposition radicalaire dans le tétrachlorométhane à 80°C, en raison de la décarboxylation excessivement rapide du radical dodécanoyle. L'amorçage de la réaction se fera selon le schéma suivant :



Il donne à la place du chloroundécane **7** qui lui est facilement séparable du chlorure de dodécanoyle **2** par distillation ou de l'acide dodécanoïque **6** par extraction.

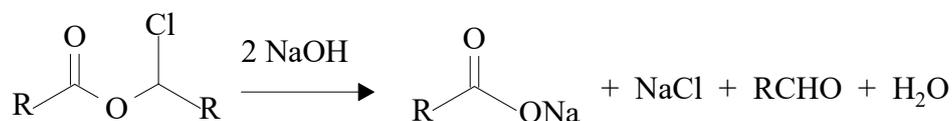
Le dodécanoate de 1-chlorododécyle **3** peut avoir deux origines l'une radicalaire et l'autre ionique. La première fait appel à la réaction des radicaux dodécanoyle sur le dodécanal **1** et / ou le chlorure de dodécanoyle **2** :



Si l'on se réfère aux réactions d'addition des radicaux acyle aux carbonyles⁽³⁾ la deuxième réaction est la plus probable des deux en raison de l'endothermicité de la réaction d'addition et d'une plus grande stabilité du radical **B**. Par contre, compte tenu des concentrations des deux espèces susceptibles de transférer un atome (aldéhyde pour un hydrogène et tétrachlorométhane) il serait surprenant que le transfert favorisé à partir du radical **B** soit celui d'un hydrogène même si l'on tient compte de l'effet polaire intervenant dans cette réaction. Dès lors, nous voyons que l'origine radicalaire de ce composé est peu probable.

La réaction d'un aldéhyde avec un chlorure d'acide⁽⁴⁾ catalysée par un acide de Lewis conduit à la formation d'un ester de chloroalkyle avec de bons rendements. Afin de voir si une telle réaction de condensation pouvait être responsable de l'obtention de l'heptanoate de 1-chloroheptyle **5** nous avons porté à 80°C, pendant 12 heures, un mélange équimolaire de chlorure d'heptanoyle et d'heptanal, dans le tétrachlorométhane en absence de peroxyde. L'identification de cet ester chloré après réaction avec un rendement de l'ordre de 10% s'accorde avec l'origine majoritairement ionique de ce produit dans la réaction radicalaire de l'aldéhyde avec le tétrachlorométhane. La réaction du chlorure d'acide et de l'aldéhyde ne se faisant pas rapidement à basse température nous avons envisagé de réaliser la réaction d'halogénéation homolytique de l'aldéhyde à l'aide du tétrachlorométhane en utilisant le système $\text{BEt}_3 / \text{O}_2$ pour l'amorçage (voir page 127). Un tel amorçage s'est avéré inefficace. Dès lors, il paraissait vain de chercher d'autres conditions de réaction pour empêcher sa formation. Néanmoins, l'hydrolyse basique des produits de réaction après élimination du

tétrachlorométhane devrait permettre de récupérer tout l'acide dodécanoïque issu de l'halogénéation de l'aldéhyde. En effet, l'hydrolyse basique du chloroester donne :



Après extraction de l'aldéhyde et du 1-chloroundécane **7** du milieu d'hydrolyse basique, l'acidification permettra de régénérer l'acide de son sel et ainsi de l'obtenir avec un bon rendement.

Nous allons donc maintenant étudier la transformation RCHO→RCO₂H via la formation d'un chlorure d'acide en suivant le protocole expérimental décrit ci-dessous :

1) halogénéation de l'aldéhyde par chauffage 12 heures à 80°C d'une solution de peroxyde de lauroyle et d'aldéhyde dans le tétrachlorométhane (rapports molaires respectifs 0,1/1/10).

2) hydrolyse basique après élimination du solvant, extraction des produits insolubles par l'éther (1-chloroundécane **7**, aldéhyde résiduel).

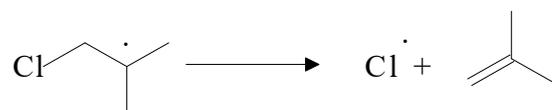
3) acidification et extraction au chloroforme de l'acide.

1.2. Transformation RCHO→RCOOH

L'étude bibliographique de la réactivité des radicaux acyle RCO· a montré que la nature du groupe alkyle R primaire, secondaire ou tertiaire était le paramètre important gérant leur capacité à la décarbonylation⁽⁵⁾. Nous étudierons donc la décomposition du peroxyde de lauroyle dans une solution de tétrachlorométhane pour chacun de ces types d'aldéhydes, dans les conditions décrites plus haut. Le tableau II-1 rassemble les rendements en acide RCOOH isolé.

La première remarque est relative à l'amélioration du rendement obtenu en halogénure d'acide avec le remplacement du peroxyde de benzoyle par le peroxyde de lauroyle pour la réaction effectuée avec le dodécanal (passage de 50% à 60%). Le changement d'amorceur permet une plus grande pureté de l'acide formé après le traitement basique. Nous devons aussi noter que lorsque R est primaire ou secondaire les rendements en acide sont toujours supérieurs à 60% alors que lorsque R est tertiaire ils sont inférieurs à 10%. Par contre, on identifie une quantité importante de 2-chloro-2-méthyl-1-phénylpropane **8** pour le 2,2-

diméthyl-3-phénylpropanal **9**. En ce qui concerne le 3-chloro-2,2-diméthylpropanal **10**, le 1,2-dichoro-2-méthylpropane **11** n'a pas pu être identifié en raison de l'évolution du radical alkyle par la réaction suivante :



Les réactions de β -élimination de radicaux β -chloroalkyle sont en effet des processus très rapides⁽⁶⁾.

Aldéhyde ^{*1}	Réaction dans CCl_4 ^{*2}	Réaction dans le $BrCCl_3$ ^{*2}
$n-C_{11}H_{23}-CHO$ 1	$n-C_{11}H_{23}-COOH$ 70 % 6	-
$n-C_6H_{13}-CHO$ 4	$n-C_6H_{13}-COOH$ 72 % 15	-
$n-C_9H_{19}-CH(CH_3)-CHO$ 12	$n-C_9H_{19}-CH(CH_3)-COOH$ 66 % 16	-
$n-C_4H_9-CH(C_2H_5)-CHO$ 13	$n-C_4H_9-CH(C_2H_5)-COOH$ 60 % 17	-
$t-Bu-CHO$ 14	$t-Bu-COOH$ 9 % 18	$t-Bu-COOH$ 50 % 18
$Ph-CH_2-C(CH_3)_2-CHO$ 9	$Ph-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$ 9 % 19	$Ph-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$ 74 % 19
$Cl-CH_2-C(CH_3)_2-CHO$ 10	$Cl-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$ 5 % 20	$Cl-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$ 59 % 20

^{*1} Conditions : PL / 80°C / 12 h. Rapport molaire aldéhyde / CCl_4 ou $BrCCl_3$ / PL : 1/ 10 / 0,1. ^{*2} Rendement en produit isolé

Tableau II-1. Halogénations homolytiques d'aldéhydes non fonctionnels à 80°C en présence de peroxyde de lauroyle.

Dans le cas de l'heptanal **4** et du 2-méthylundécanal **12**, le 1-chlorohexane **21** et le 2-chloroundécane **22** n'ont pu être identifiés alors que pour le 2-éthylhexanal **13** seulement des traces de 3-chloroheptane **23** ont été observées. Signalons que dans la réaction effectuée à partir du dodécanal **1**, il se forme des quantités non négligeables de 1-chloroundécane **7** qui ont pour origine la réaction des radicaux undécyle, issus de la décomposition du peroxyde de lauroyle, sur le tétrachlorométhane. Il faut en effet rappeler que ce dérivé chloré n'est pas obtenu lorsque l'amorçage est réalisé par décomposition du peroxyde de benzoyle.

Comme nous l'avons vu précédemment la condensation de l'aldéhyde et du chlorure d'acide peut se faire à 80°C. Dans le cas des réactions faites à partir des aldéhydes ayant un groupe R primaire, l'alcanoate de chloroalkyle se forme avec un rendement voisin de 10% (relativement à l'aldéhyde de départ). Lorsque R est secondaire le rendement n'est que de l'ordre de 3% et le produit n'est pas identifié avec R tertiaire.

Pour obtenir les halogénures d'acides à partir des aldéhydes RCHO possédant un groupe R tertiaire il va être nécessaire d'utiliser un agent de transfert d'halogène au radical acyle beaucoup plus efficace que le tétrachlorométhane. Le caractère nucléophile des radicaux acyle et alkyle et la plus grande efficacité de piégeage d'un radical alkyle par le bromotrichlorométhane que par le tétrachlorométhane, nous ont incités à remplacer le dérivé perchloré par le dérivé bromé sans aucune autre modification du procédé. Cela nous a permis d'obtenir de bons rendements en acide même lorsque R est tertiaire.

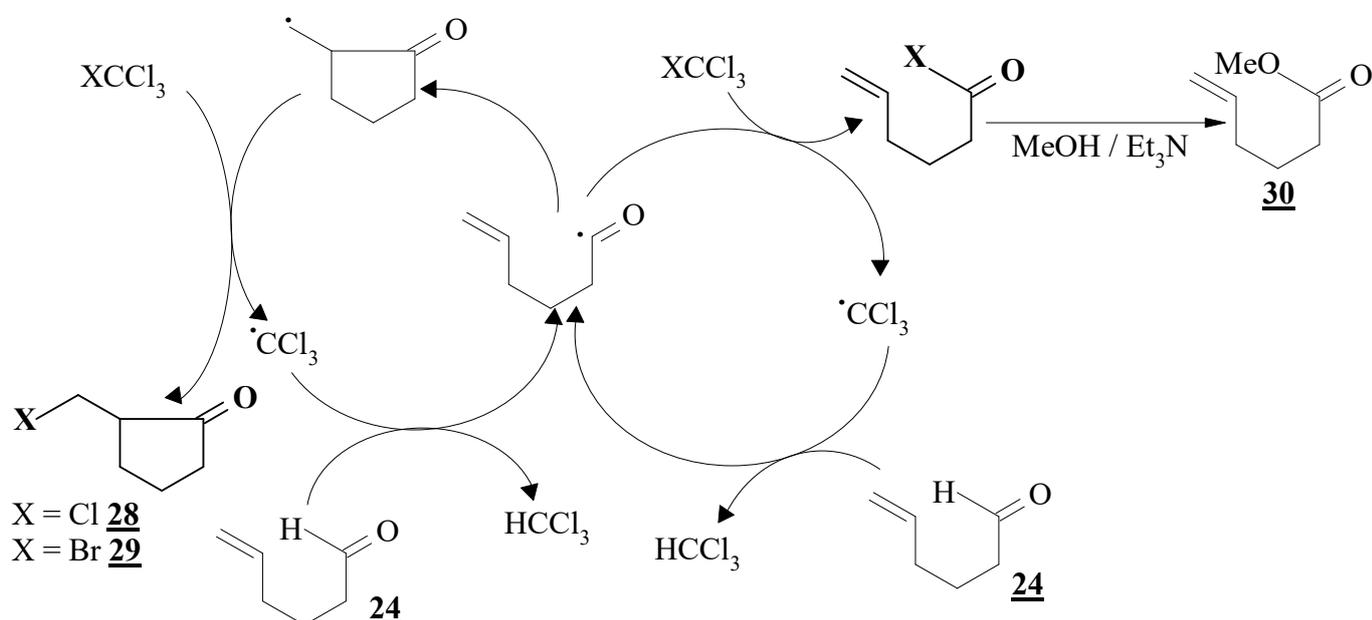
2. Aldéhydes fonctionnels

La chimie radicalaire permet souvent de réaliser des réactions sélectives sans avoir nécessairement à protéger les autres fonctions présentes dans la molécule. Il existe toutefois des réarrangements tels que des réactions de cyclisation ou de transfert radicalaire pouvant poser certains problèmes en synthèse. Les réactions de cyclisation, conduisant à des cycles à 5 ou 6 chaînons, sont favorisées thermodynamiquement⁽⁷⁾. De même, les transferts radicalaires 1,5 ont été souvent observés car ils font intervenir des états de transitions cycliques à 6 chaînons, eux aussi favorisés^(8a). En suivant ces critères de réactivité, quatre aldéhydes, conduisant à un radical acyle pouvant s'isomériser, ont été synthétisés afin d'étudier les limites de la réaction d'oxydation homolytique dans des solvants perhalogénés. L'hex-5-éanal **24** et le 7,7-diméthyl-2-(3-formylpropyl)bicyclo[3-1-1]hept-2-ène **25** devaient donner des radicaux hex-5-énoyles susceptibles de se cycliser. Le 5-bromopentanal **26** possède une liaison carbone-brome fragile en position 5 qui pourrait permettre un transfert d'halogène

intramoléculaire au niveau du radical acyle. Le 5-bromopentanal **26** et le 5-méthoxypentanal **27** présentent des groupes de polarités opposées en position 5 risquant d'influencer le transfert d'hydrogène intramoléculaire vers le radical acyle. A notre connaissance, la littérature décrit uniquement les réactions de cyclisation de radicaux acyle ⁽⁷⁾. De telles réactions sont aussi connues par voie ionique dans la littérature ^(8b).

2.1. Réaction de l'hex-5-éanal

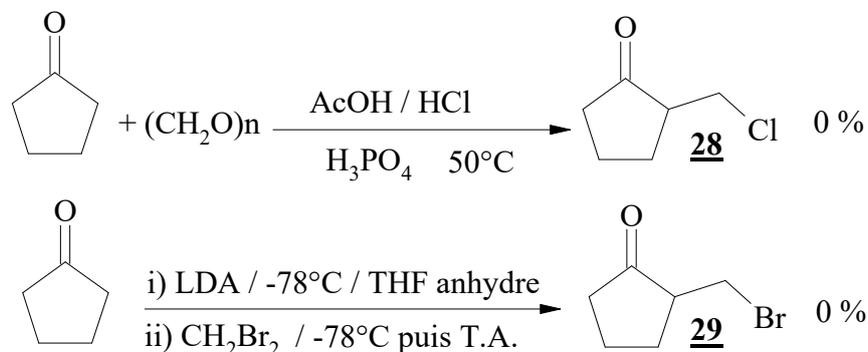
Les réactions radicalaires attendues à partir du radical hex-5-énoyle peuvent se résumer ainsi :



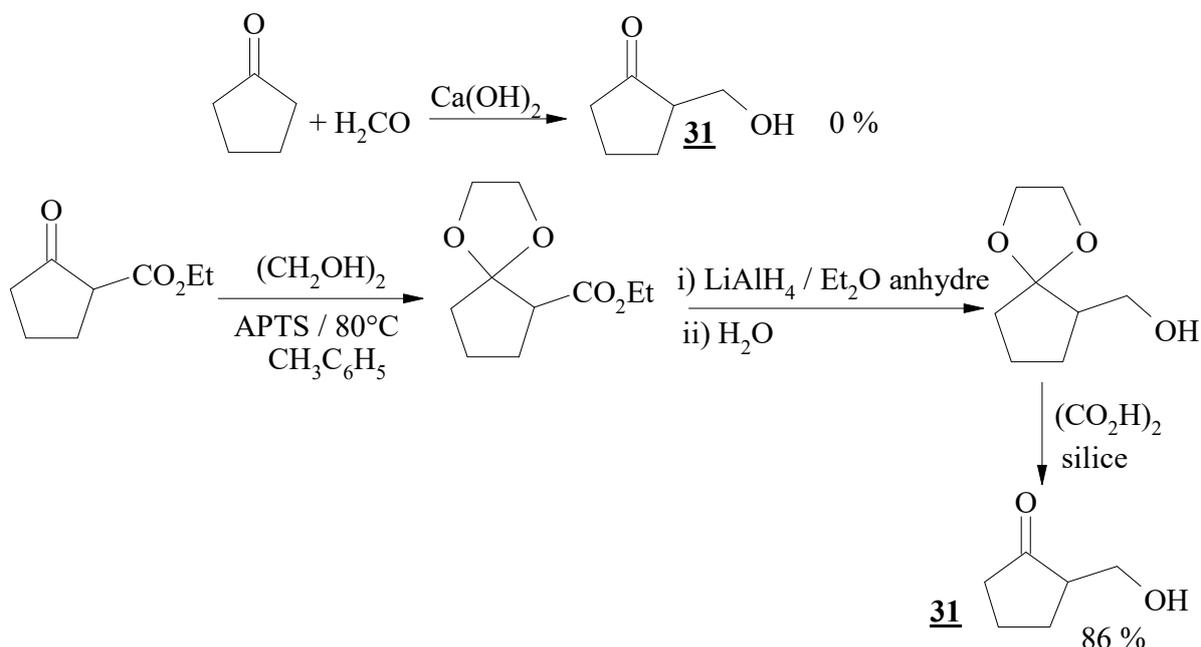
Les constantes de vitesse de cyclisation 5, 6 ou 7 exo trig ont des valeurs comprises entre 10^5 et 10^7 s^{-1} à 80°C ⁽⁹⁾. Nous savons depuis peu que les constantes de vitesse de réaction de radicaux acyle non substitués sur le tétrachlorométhane et le bromotrichlorométhane sont respectivement de $9,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et de $7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 23°C ^(10, 11). Dans les conditions de réaction utilisées, c'est-à-dire avec le tétrachlorométhane ou le bromotrichlorométhane comme solvant, les vitesses de piégeage des radicaux acyle seront respectivement d'environ $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et de $7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 23°C . Il est donc raisonnable de penser que la réaction de cyclisation sera peu observable dans le bromotrichlorométhane à 80°C alors qu'elle pourra intervenir dans le tétrachlorométhane.

Afin d'identifier et doser les 2-(halogénométhyl)cyclopentanone **28** et **29** nous avons tenté de les synthétiser. Les tentatives effectuées ont échoué.

Takahashi et coll.⁽¹²⁾ ont proposé une synthèse de la 2-chlorométhylcyclopentanone **28** que nous n'avons pas réussi à reproduire. De même le traitement par le LDA de la cyclopentanone suivi d'une alkylation par le dibromométhane en vue de former la 2-bromométhylcyclopentanone **29** n'a donné aucun résultat.



Le passage par la 2-hydroxyméthylcyclopentanone **31** a alors été tenté. La synthèse proposée par Case⁽¹³⁾ ayant échoué, le protocole de Martin et coll.⁽¹⁴⁾ a été utilisé avec un rendement final de 86 %.

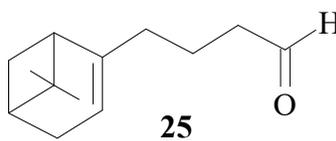


L'halogénéation de la 2-hydroxyméthylcyclopentanone **31** n'a par la suite donné aucun résultat avec les agents d'halogénéation courants (PBr_3 , SOCl_2). De même le tosylate n'a pu être obtenu. Les spectre RMN des mélanges réactionnels ont montré la présence d'hydrogènes éthyléniques résultant sans doute de la dégradation des produits attendus pour former entre autre la 2-méthylèncyclopentanone.

Afin d'analyser les produits de réaction par CPG, nous avons décidé de transformer le chlorure d'acide en ester de méthyle. Pour cela, après réaction le milieu réactionnel a été traité par du méthanol et de la triéthylamine. Dans les deux cas, l'hex-5-énoate de méthyle **30** a été vainement recherché.

L'échec de la réaction peut sans doute être expliqué par l'intervention d'une addition de radicaux trichlorométhyle à la double liaison carbone-carbone de l'aldéhyde voire du chlorure d'acide. Certaines constantes de vitesse d'addition de radicaux trichlorométhyle à des doubles liaisons sont reportées dans la littérature^(15, 16) et sont de l'ordre de $5.10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 80°C.

Le 7,7-diméthyl-2-(3-formylpropyl)bicyclo[3-1-1]hept-2-ène **25** est un aldéhyde comportant une double liaison encombrée.

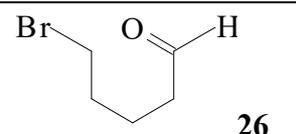
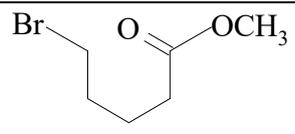
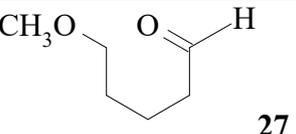
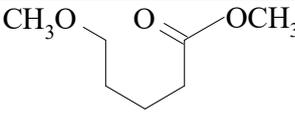


Une étude similaire à celle effectuées pour l'hex-5-énal **24** a conduit, à partir du dérivé **25**, à un mélange inexploitable de produits. La formation de nombreux produits dans ce type de réaction ne peut donc en aucun cas être attribuée à la seule réaction secondaire de radicaux sur la double liaison.

Les doubles liaisons carbone-carbone en position δ - ε sont donc des fonctions qui ne sont pas tolérées lors de la transformation fonctionnelle RCHO → RCOX dans le tétrachlorométhane ou le bromotrichlorométhane.

2.2. Réactions d'halogénéation du 5-bromopentanal et du 5-méthoxypentanal

Les aldéhydes **26** et **27** ont été synthétisés afin de tester les limites de la réaction RCHO → RCOX en présence d'autres fonctions. Comme dans le cas précédent, les produits de réaction ont été traités *in situ* par le méthanol et la triéthylamine afin de transformer les chlorures d'acide en ester de méthyle pour pouvoir les analyser en CPG. Les esters **32** et **33** sont obtenus avec des rendements plus faibles que ceux observés avec les aldéhydes non fonctionnels (tableau II-2) :

Aldéhydes ^{*1}	Esters ^{*2}
 <p>26</p>	 <p>55 % 32</p>
 <p>27</p>	 <p>55 % 33</p>

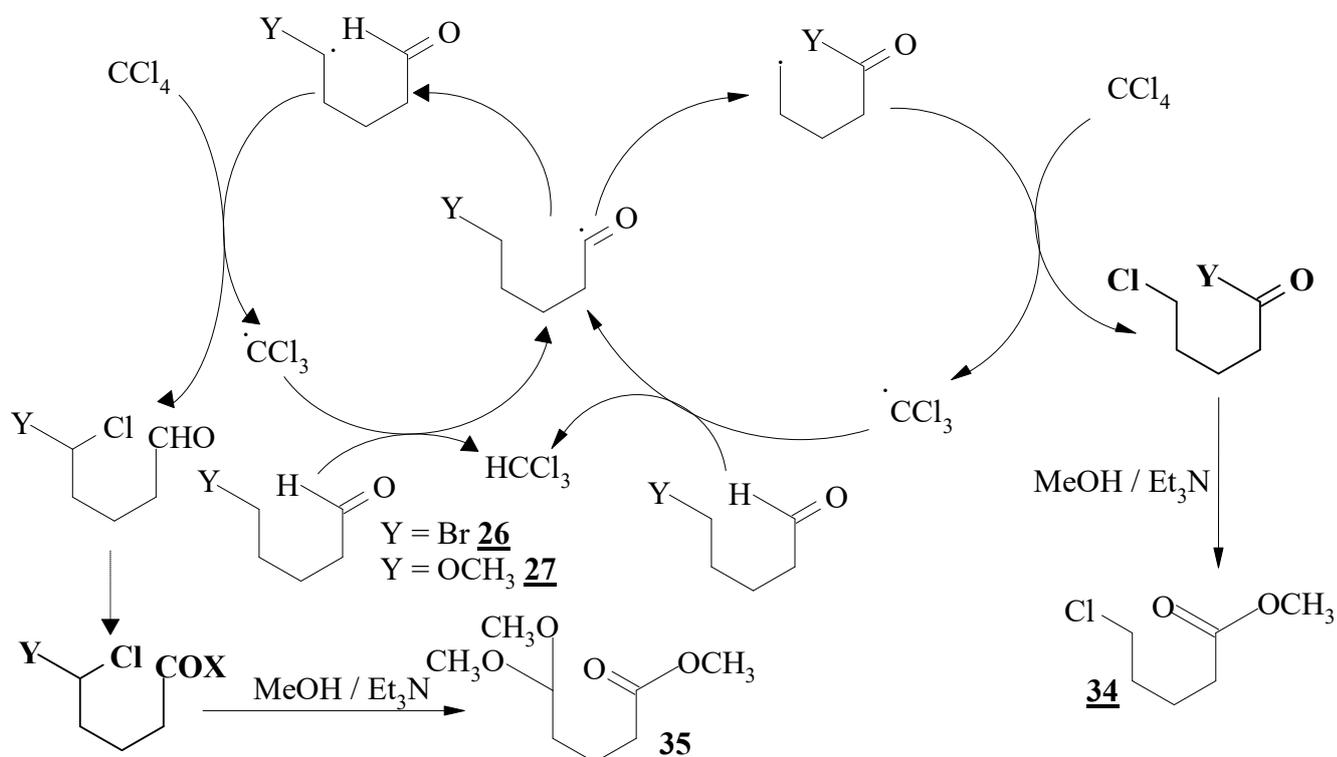
*¹ Conditions : PL / 80°C / 12 h. Rapport molaire **26** ou **27** / CCl₄ / PL : 1 / 10 / 0,1. *² Dosage CPG après traitement par MeOH / Et₃N

Tableau II-2. Halogénations homolytiques d'aldéhydes fonctionnels dans CCl₄

L'intervention de transfert 1,5 au niveau du radical acyle nous a amenés à envisager la formation d'autres esters :

Transfert 1-5 d'hydrogène (Y = Br, OCH₃)

Transfert 1-5 de Y (Y = Br)



Les différents produits attendus après le traitement du mélange réactionnel par du méthanol et de la triéthylamine dans le cas de la réaction du 5-bromopentanal **26** dans le tétrachlorométhane sont **32**, **34** et **35**.

De même, dans le cas de la réaction du 5-méthoxypentanal **27** dans le tétrachlorométhane, ce sont les produits **33** et **35** qui sont attendus.

Les produits issus d'un éventuel transfert radicalaire ont été vainement recherchés sur le chromatogramme du mélange réactionnel par comparaison à des authentiques. Seuls les esters **32** et **33** ont été identifiés dans les produits de réaction.

3. Conclusion

Winstein⁽¹⁾ a montré qu'il était possible d'obtenir directement un chlorure d'acide à partir de l'isovaléraldéhyde lorsque ce dernier est placé dans du tétrachlorométhane en présence de peroxyde de benzoyle à 80°C. En utilisant de meilleures conditions d'amorçage ainsi que de meilleurs agents de transfert nous avons montré qu'il était possible d'obtenir un halogénure d'acide à partir de n'importe quel aldéhyde non fonctionnel. Dans de telles conditions, des halogénoalcanes sont bien souvent obtenus à l'état de traces sauf au cours de l'halogénéation homolytique d'aldéhydes α,α -disubstitués, dans le tétrachlorométhane. Ainsi, l'oxydation homolytique sélective d'aldéhydes dans des solvants perhalogénés permet d'obtenir des halogénures d'acides hydrolysés par la suite en acides avec des rendements allant de 50 à 74%. Il se forme aussi un ester halogéné en faible proportion vraisemblablement par une réaction non radicalaire. Au niveau des aldéhydes fonctionnels, si les transferts 1,5 intramoléculaires d'atomes ne semblent pas entrer en compétition avec le piégeage du radical acyle par le tétrachlorométhane, la présence de doubles liaisons en position δ - ε dans la molécule n'est pas tolérée pour ce mode de transformation fonctionnelle.

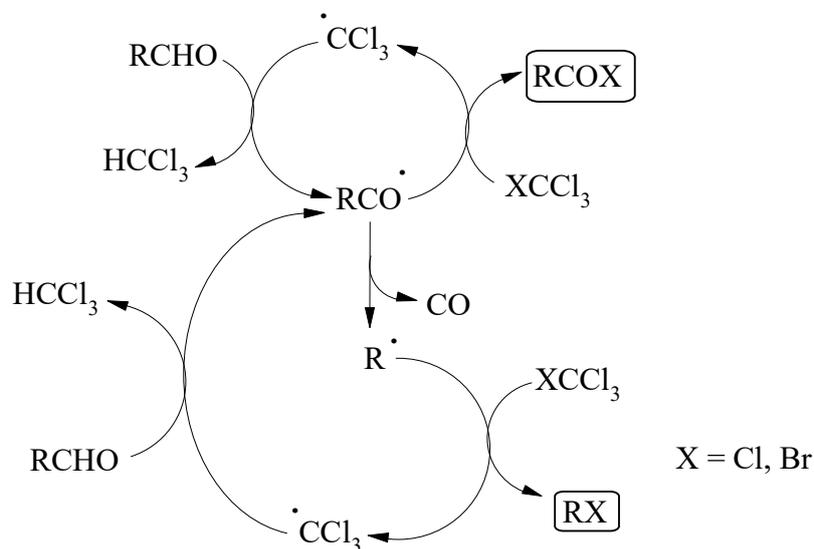
Chapitre 2

REACTIONS RADICALAIRES D'ALDEHYDES
TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES : $RCHO \rightarrow RX$

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à la transformation par voie radicalaire $RCHO \rightarrow RX$ nécessitant la perte de monoxyde de carbone.

1. $RCHO \rightarrow RCl$ ou RBr

Rappelons brièvement le schéma réactionnel de la réaction d'un aldéhyde dans du tétrachlorométhane ou du bromotrichlorométhane à $80^\circ C$ en présence d'un amorceur radicalaire :



Réaction dans CCl_4

Les résultats des réactions radicalaires effectuées précédemment sont reportés dans le tableau suivant :

Aldéhydes* ¹	$n-C_{11}H_{23}-CHO$ 1	$n-C_9H_{19}-CH(CH_3)-CHO$ 12	 9
Chloroalcane	$n-C_{11}H_{23}Cl$ 7 0 %* ²	$n-C_9H_{19}-CH(CH_3)-Cl$ 22 0 %* ²	 8 83 %* ³

*¹ Conditions : PB / 80°C / 12 h. Rapport molaire **1**, **9**, ou **12** / CCl_4 / PB : 1 / 10 / 0,1. *² Dosage CPG après traitement par MeOH / Et_3N . *³ Rendement en produit isolé après élimination du chlorure d'acide formé par hydrolyse.

Tableau II-3. Chlorodécarbonylation d'aldéhydes dans CCl_4 à 80°C

Seuls les aldéhydes α,α -disubstitués ont une vitesse de décarbonylation à 80°C suffisamment élevée pour conduire majoritairement dans le tétrachlorométhane à un chloroalcane.

Les aldéhydes non substitués ou α -substitués ne donnent pas dans ces conditions de chloroalcane. Seul le chlorure d'acide est observé. Devant ces résultats, des essais à des températures un peu plus élevées n'ont pas été tentés car l'obtention sélective du chloroalcane paraît peu probable.

Réaction dans $BrCCl_3$

Le bromotrichlorométhane a été utilisé dans l'espoir d'obtenir des bromoalcane à partir d'aldéhydes.

Aldéhydes* ¹	$n-C_{11}H_{23}-CHO$ 1	$n-C_9H_{19}-CH(CH_3)-CHO$ 12	 9
Bromoalcane* ²	$n-C_{11}H_{23}Br$ 36 0 %	$n-C_9H_{19}-CH(CH_3)-Br$ 37 0 %	 38 0 %

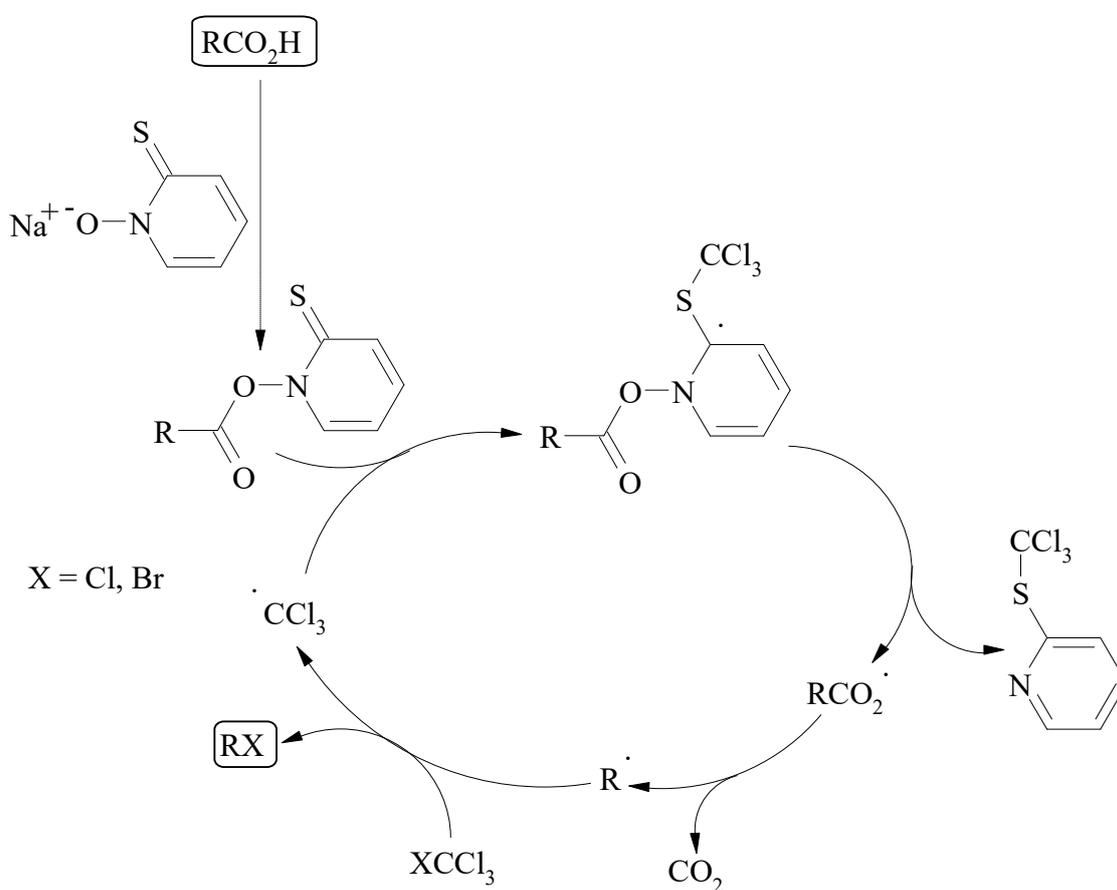
*¹ Conditions : PB / 80°C / 12 h. Rapport molaire **1**, **9** ou **12** / $BrCCl_3$ / C_6H_{12} / PB : 1 / 1 / 10 / 0,1. *² Dosage CPG après traitement par MeOH / Et_3N .

Tableau II-4. Bromodécarbonylation d'aldéhydes dans $BrCCl_3$ à 80°C

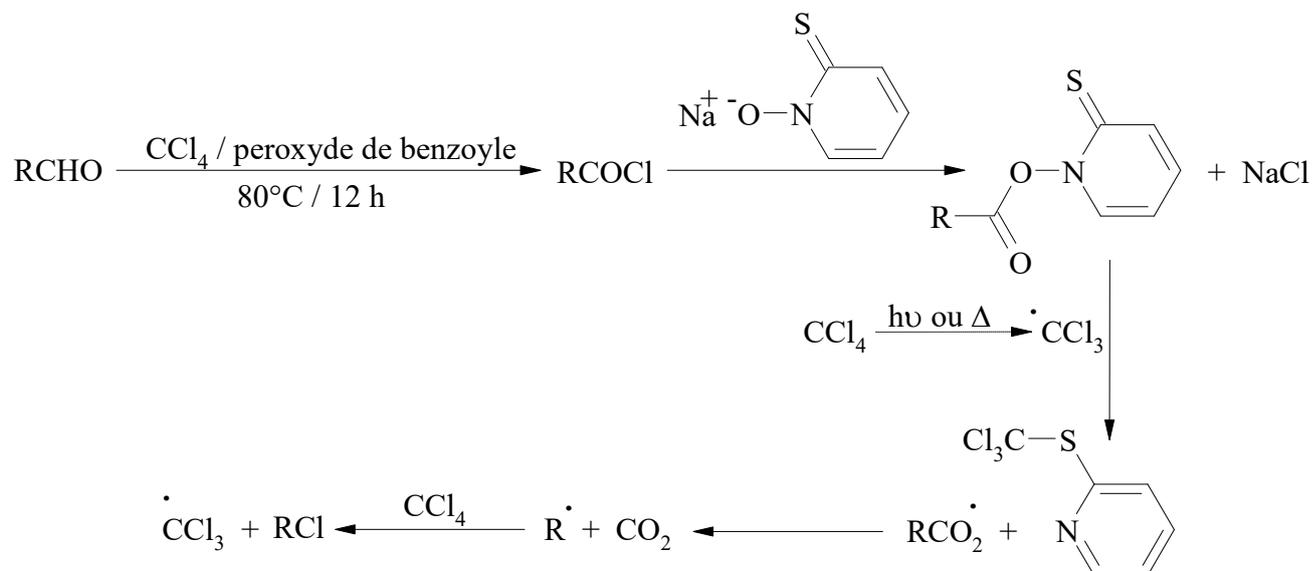
L'arrachement par le radical acyle de l'atome de brome du bromotrichlorométhane est un phénomène beaucoup trop rapide à 80°C pour que les dérivés de décarbonylation puissent être observés comme nous le voyons dans le tableau II-4.

Remarque :

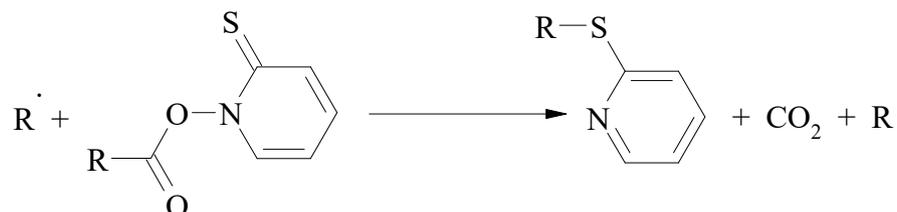
Barton⁽¹⁷⁾ a décrit la décarboxylation radicalaire d'acides par l'intermédiaire d'esters thiohydroxamiques lors de leur photolyse ou de leur thermolyse. Il a en particulier étudié leur halodécarboxylation.



Comme il est possible de synthétiser un halogénure d'acide à partir d'un aldéhyde par la réaction développée au chapitre 1, nous avons envisagé de le faire réagir *in situ* sur le sel de sodium de la N-oxyde pyridine-2-thione formant ainsi un ester thiohydroxamique. En effet, ce dernier composé peut réagir par la suite pour donner le dérivé d'halogénodécarboxylation. Cette séquence peut être résumée par le schéma suivant dans le cas du tétrachlorométhane :



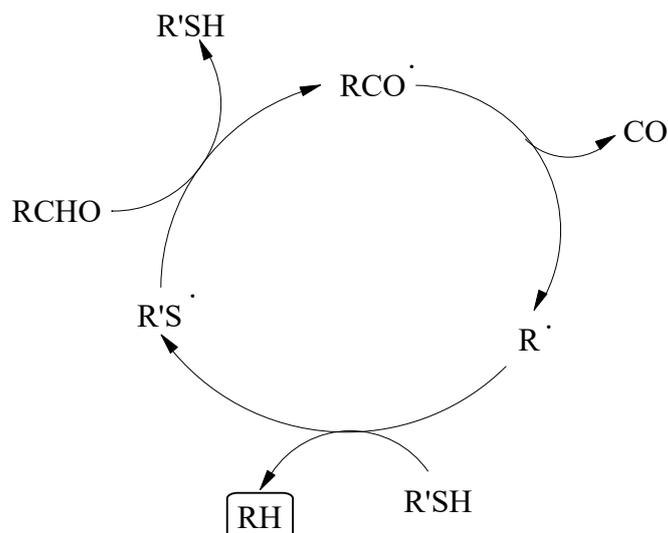
A partir du dodécanal **1** le rendement global en chloroundécane **7** est de 49 %. Il a été nécessaire d'utiliser des quantités importantes de CCl_4 (140 fois plus que d'aldéhyde) afin d'éviter l'addition secondaire des radicaux $R\cdot$ à l'ester thiohydroxamique :



L'halogénéodécarbonylation directe des aldéhydes est limitée aux composés α,α -disubstitués dans le tétrachlorométhane. Le passage par les esters thiohydroxamiques synthétisés *in situ* est un artifice possible pour arriver à un composé d'halogénéodécarbonylation mais cette réaction conduit à un rendement global assez modeste pour des quantités de réactif perhalogéné assez importantes.

2. $RCHO \rightarrow RH$

S'inspirant des décarbonylations d'aldéhydes décrites dans la littérature en présence de quantités catalytiques de thiol à $135^\circ C$ et d'un photosensibilisateur⁽¹⁸⁾, l'hydrogénéodécarbonylation du dodécanal **1** a été tentée avec du dodécane-thiol et de l'AIBN à $80^\circ C$ pendant 12 heures ou du peracétate de tertio-butyle à $110^\circ C$ pendant 12 heures.



Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Composé	Conditions A ^{*1*3}	Conditions B ^{*2*3}
n-C ₁₁ H ₂₃ CHO 1	93 %	53 %
n-C ₁₁ H ₂₄ 39	7 %	47 %

^{*1} Conditions : AIBN / 80°C / 12 h. ^{*2} Conditions : PATBU / 110°C / 12 h. ^{*3} Rapport molaire : **1** / n-C₁₂H₂₅SH / C₆H₁₂ / AIBN ou PATBU : 1 / 0,1 / 10 / 0,1.

Tableau II-5. Hydrogénodécarbonylation du dodécanal **1**

La décarbonylation, peu prononcée à 80°C, intervient de manière non négligeable à 110°C. Toutefois, la présence d'aldéhyde résiduel en quantités importantes, lors de ce dernier essai, va dans le sens d'un mécanisme radicalaire à chaînes courtes.

La formation d'undécane **39** prouve que la décarbonylation est possible et que des transformations $RCHO \rightarrow RX$ sont envisageables à 110°C en présence de peracétate de tertio-butyle.

3. Conclusion

Les transformations directes $RCHO \rightarrow RX$ ne sont pas des réactions générales. Elles se limitent à la chlorodécarbonylation d'aldéhydes α,α -disubstitués dans le

tétrachlorométhane. Ce type de transformation est aussi envisageable pour les aldéhydes linéaires et α -substitués en utilisant les esters thiohydroxamiques mais cette méthode demande 3 étapes et nécessite une quantité importante de solvant perhalogéné lors de leur réaction dans le tétrachlorométhane.

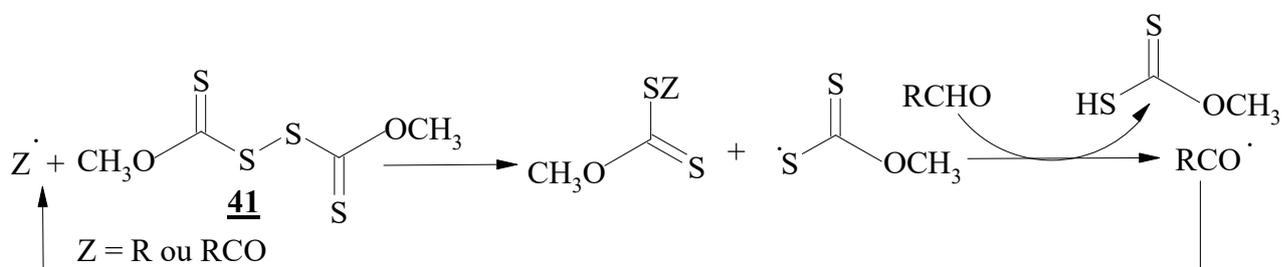
Chapitre 3

TENTATIVES DE TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES
 $RCHO \rightarrow RCOZ$ OU RZ

Compte tenu des réactivités des radicaux acyle et alkyle avec de nombreux composés, nous avons envisagé de les utiliser pour effectuer les transformations fonctionnelles du dodécanal **1** comme cela avait été réalisé dans les chapitres 1 et 2. Un certain nombre d'essais malheureux ont été réalisés et sont brièvement recensés ci-dessous.

1. $RCHO \rightarrow RS(C=S)OCH_3$ et / ou $RCOS(C=S)OCH_3$

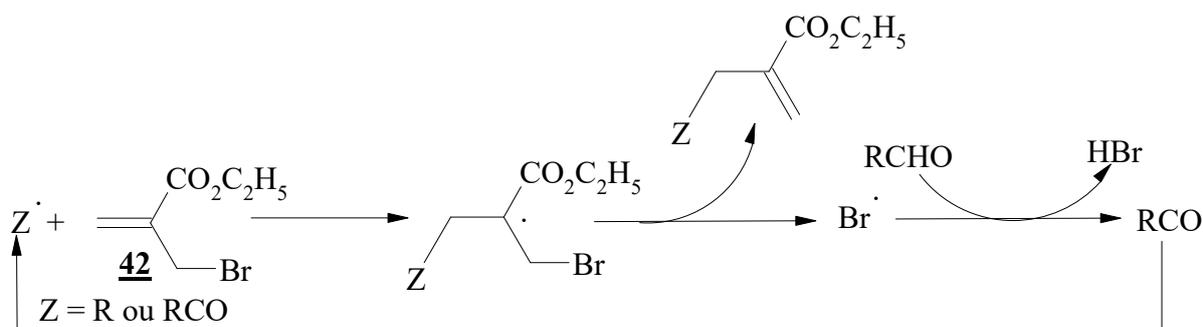
Le disulfure de bis-(méthoxythiocarbonyle) $CH_3O(C=S)SS(C=S)OCH_3$ **41** a été synthétisé dans l'espoir d'aboutir à la séquence suivante :



La littérature décrivant l'attaque du radical RS^\cdot sur l'hydrogène de $RCHO$ ⁽¹⁸⁾, nous avons pensé que le radical $\cdot S(C=S)OCH_3$ aurait le même comportement. Il n'en a rien été, à 80°C comme à 110°C , sans doute à cause de la trop grande stabilité de ce radical.

2. $RCHO \rightarrow RCH_2C(=CH_2)CO_2C_2H_5$ et / ou $RCOCH_2C(=CH_2)CO_2C_2H_5$

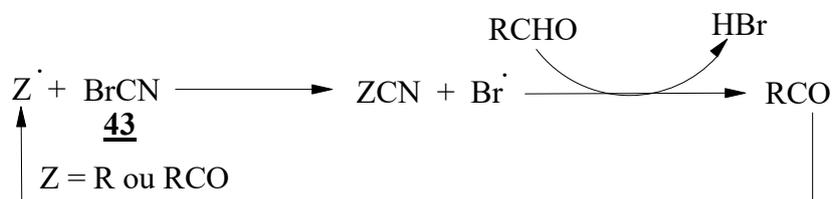
Le 2-bromométhylpropénoate d'éthyle **42** possède une structure intéressante. Après l'addition d'un radical à la double liaison, un radical Br peut être créé par β -scission. Ce même radical doit être capable d'arracher l'hydrogène de RCHO pour former du HBr.



La réaction tentée à 110°C a conduit à un mélange inexploitable de produits avec disparition de l'aldéhyde de départ. L'acide bromhydrique libéré au début de la réaction doit être en partie responsable de la dégradation ionique de l'aldéhyde par condensation aldolique. Toutefois, la réaction effectuée en présence de base (triéthylamine ou bicarbonate de potassium) s'est avérée tout aussi décevante.

3. $RCHO \rightarrow RCN$ et / ou $RCOCN$

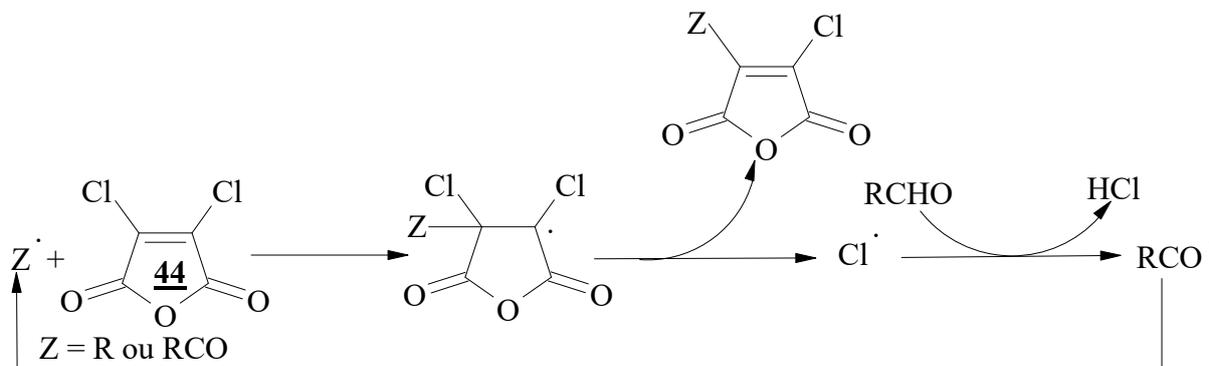
La réaction espérée du bromure de cyanogène **43** avec l'aldéhyde en milieu radicalaire peut se traduire par la séquence suivante :



La réaction effectuée à 110°C donne un mélange inexploitable de produits sans doute pour les mêmes raisons qu'au paragraphe 2.

4. $RCHO \rightarrow RR'C=CR''Cl$ et / ou $RCOR'C=CR''Cl$

L'anhydride dichloromaléique **44** est connu dans la littérature pour réagir avec les radicaux alkyles⁽¹⁹⁾. Dans la même optique, la réaction des radicaux obtenus à partir d'un aldéhyde pourrait être résumée comme suit :



Les essais réalisés à 110°C avec du dodécanal n'ont conduit à aucun résultat, l'aldéhyde n'ayant pas réagi.

5. Conclusion

Ces quelques exemples nous montrent la limite de la chimie radicalaire des aldéhydes.

CONCLUSION DE LA SECONDE PARTIE

Les réactions effectuées dans cette seconde partie ont montré qu'il était possible de transformer facilement un aldéhyde RCHO en acide, via le chlorure d'acide. Pour cela, l'agent d'halogénéation homolytique employé est le tétrachlorométhane pour les aldéhydes linéaires et α -substitués et le bromotrichlorométhane pour les aldéhydes α,α -disubstitués. A côté de l'halogénure d'acide, un ester halogéné est obtenu en faible proportion par une réaction de condensation non radicalaire du chlorure d'acide sur l'aldéhyde.

Si les transferts 1,5 intramoléculaires d'atomes ne semblent pas entrer en compétition avec le piégeage du radical acyle par le tétrachlorométhane, la présence de doubles liaisons carbone-carbone dans la molécule n'est pas compatible avec ce type de réaction. Par contre les transformations directes d'halogénodécarbonylation d'un aldéhyde ne sont pas des réactions générales. Elles se limitent en effet à la chlorodécarbonylation d'aldéhydes α,α -disubstitués. Ce type de transformation peut se faire indirectement, dans le cas des aldéhydes linéaires et α -substitués, par l'intermédiaire des esters thiohydroxamiques mais demande une quantité importante en tétrachlorométhane pour des rendements moyens.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Techniques générales

Elles sont communes au travail expérimental de la deuxième et de la troisième partie.

1.1. Chromatographie en phase gazeuse

Trois appareils ont été utilisés :

- un chromatographe INTERSMAT IGC 120 FL avec une colonne mégabore DB5 (JW) - 30 m x 0,5 mm x 1,5 μ m.

- un chromatographe INTERSMAT IGC 121 DFL avec une colonne capillaire DB5 – 30 m x 0,53 mm x 1,5 μ m.

- un chromatographe VARIAN 3300 avec une colonne capillaire DB5 - 25 m x 0,3 mm x 1,5 μ m.

Les dosages ont été effectués en faisant appel à la méthode de l'étalon interne.

1.2. Chromatographie en phase liquide

1.2.1. Chromatographie sur couche mince

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.

1.2.2. Chromatographie sur colonne

Les produits ont été purifiés sur colonne de gel de silice et d'alumine :

-gel de silice : SDS 200-400 mesh (10 g de silice pour 1 g de produit brut)

-gel d'alumine : MERCK 90 AKTIV 70-230 mesh désactivée par 6% d'eau (20 g d'alumine pour 1 g de produit brut).

1.3. RMN ¹H

Les abréviations suivantes sont utilisées pour la multiplicité des signaux :

s (singulet)

s* (singulet élargi)

d (doublet)

q (quadruplet)

qu (quintuplet)

sx (sextuplet)

m (multiplet ou massif complexe)

J (constante de couplage)

δ (déplacement chimique)

dia (diastéréoisomères)

Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés sur trois appareils :

-HITACHI-PERKIN-HELMER R24B fonctionnant à 60 MHz

-BRUKER AC 250 fonctionnant à 250 MHz

-BRUKER AC 200 fonctionnant à 200 MHz

Le solvant utilisé est précisé dans la description des spectres. Le tétraméthylsilane ($\delta = 0$ ppm) ou le chloroforme ($\delta = 7,27$ ppm) ont été choisis comme référence interne.

1.4. RMN ¹³C

Les spectres de RMN ¹³C ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 250 fonctionnant à 62,9 MHz et sur un appareil BRUKER AC 200 fonctionnant à 50,3 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).

1.5. Points de fusion

Les points de fusion ont été mesurés sur un banc Kofler (à gradient de température) et n'ont pas été corrigés.

1.6. Microdistillation

Elles ont été réalisées à l'aide d'un four tubulaire BUCHI.

1.7. Dosage des hydroperoxydes

Cette technique est détaillée dans la partie expérimentale de la troisième partie.

1.8. Microanalyse

Elles ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du CNRS (BP 22, 69390 VERNAISON).

1.9. Spectrométrie infrarouge

Les spectres IR sont fait à partir d'un appareil PERKIN-ELMER 683.

2. Partie expérimentale

Tous les solvants cités sont d'origine commerciale et ont été distillés avant utilisation. Les produits dont la synthèse n'est pas mentionnée ont été fournis par ALDRICH, JANSEN ou ACROS.

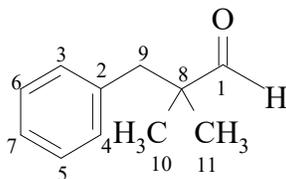
Les aldéhydes commerciaux **1**, **4**, **12**, **13**, **14** sont redistillés avant utilisation afin d'éliminer les traces acides dues à leur autoxydation éventuelle.

2.1. Synthèse des aldéhydes

Les aldéhydes non commerciaux sont obtenus à partir des alcools correspondants par réaction avec le chlorochromiate de pyridinium⁽²⁰⁾. Le mode opératoire général est décrit ci-dessous :

Dans un réacteur de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'un moteur permettant une agitation mécanique, sous balayage d'azote, est placé du chlorochromiate de pyridinium sec (32,3 g ; 0,15 mole) dans 200 ml de dichlorométhane anhydre (distillé sur chlorure de calcium et conservé sur tamis moléculaire de 4Å). Un mélange d'alcool (0,1 mole) et de 20 ml de dichlorométhane est ajouté en une seule fraction au mélange réactionnel, sous forte agitation. Au bout de 12 heures, 200 ml d'éther anhydre sont ajoutés. La phase liquide est récupérée puis le résidu insoluble est lavé énergiquement 3 fois avec des portions de 50 ml d'éther anhydre jusqu'à ce qu'il prenne la forme de granulés noirs. Les phases organiques sont rassemblées et filtrées à travers une couche de florasil puis le solvant est évaporé sous pression réduite. L'aldéhyde est par la suite distillé ou purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice en fonction de sa stabilité thermique.

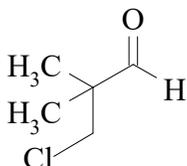
2,2-Diméthyl-3-phénylpropanal **9**



Rendement : 61%. Eb₁ = 80°C. Litt⁽²¹⁾. Eb₁ = 80°C.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 9,6 s, 1 H [CHO] ; 7,35-7,1 m, 5 H [C_6H_5] ; 2,7 s, 2 H [CH_2] ; 1,1 s, 6 H [CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 205,6 [C1] ; 137,0 [C2] ; 130,3 ; 128,2 ; 126,6 [C3, C4, C5, C6, C7] ; 46,9 [C8] ; 43,1 [C9] ; 21,4 [C10, C11].

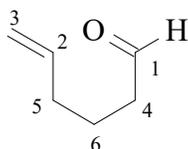
3-Chloro-2,2 diméthylpropanal 10



Rendement : 48%. $\text{Eb}_{19} = 37^\circ\text{C}$. Litt⁽²²⁾. $\text{Eb}_{19} = 37^\circ\text{C}$.

RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 9,4 s, 1 H [CHO] ; 3,53 s, 2 H [CH_2] ; 1,13 s, 6 H [CH_3].

Hex-5-éanal 24



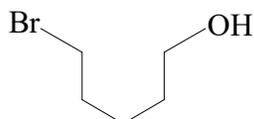
Rendement = 40%. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et_2O : 96 / 4. Litt⁽²³⁾. Spectres RMN en accord avec la littérature.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 9,68 s, 1 H [CHO] ; 5,95-5,6 m, 1 H [$\text{CH}=\text{CH}_2$] ; 5,1-4,85 m, 2 H [$\text{CH}=\text{CH}_2$] ; 2,3 t ($J = 7,3$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-CO}$] ; 2,2-1,9 m, 2 H [$\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$] ; 1,64 qu ($J = 7,3$ Hz), 2 H [autre CH_2]. RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 202,2 [C1] ; 137,5 [C2] ; 115,5 [C3] ; 43,1 [C4] ; 33,0 [C5] ; 21,3 [C6].

5-Bromopentanal 26

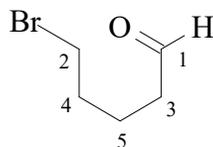
Il est obtenu par oxydation du 5-bromopentanol préparé lui même selon le mode opératoire suivant⁽²⁵⁾ : Du pentan-1,5-diol (10,4 g ; 0,1 mole), 12,5 ml de HBr à 48% et 200 ml de

toluène sont placés dans un ballon de 500 ml. Celui-ci est équipé d'un système Dean-Stark. Le mélange est porté deux jours au reflux. Le toluène est évaporé sous pression réduite puis le mélange est repris à l'éther. La phase organique est lavée avec une solution de soude 6 N puis par une solution d'acide diluée et de l'eau salée jusqu'à pH neutre. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie liquide.



Rendement = 64%. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et₂O : 75 / 25. Litt⁽²⁴⁾. Spectre RMN en accord avec la littérature.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 3,56-2,93 m, 5 H [Br-CH₂ et CH₂-OH] ; 2,1-1 m, 6 H [autres CH₂].



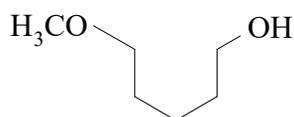
Rendement = 45 %. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et₂O : 90 / 10. Litt⁽²⁵⁾. Spectres RMN en accord avec la littérature.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 9,64 s, 1 H [CHO] ; 3,3 t (J = 6,3 Hz), 2 H [CH₂-Br] ; 2,37 t (J = 7,1 Hz), 2 H [CH₂-CHO] ; 1,91-1,38 m, 4 H [autres CH₂]. RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 201,7 [C1] ; 42,7 [C2] ; 33,2 ; 31,9 ; 20,6 [C4, C5].

5-Méthoxypentanal 27

Le 5-méthoxypentanal a été synthétisé selon le procédé décrit par⁽²⁶⁾ : De l'hydruure de sodium (4,8 g ; 0,2 mole) et 120 ml de THF anhydre sont placés dans un tricol de 500 ml relié à

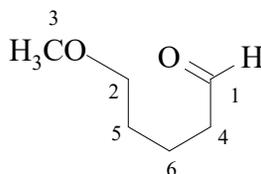
un bulleur sous atmosphère d'azote. Le mélange est chauffé à 45-50°C. Du pentan-1,5-diol (16,64 g ; 0,16 mole) dilué dans 20 ml de THF anhydre est ajouté goutte à goutte à la solution d'hydrure. Lorsque le dégagement d'hydrogène est fini, du iodométhane (22,72 g ; 0,16 mole) est ajouté goutte à goutte. La solution est agitée deux heures à température ambiante après la fin de l'addition. Le mélange est ensuite hydrolysé avec de l'eau glacée, puis décanté. La phase organique est récupérée. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois avec du chloroforme. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à neutralité, séchées sur sulfate de magnésium puis les solvants sont évaporés sous pression réduite.



Rendement = 44%. Eb_{0,5} = 50-60°C. Litt⁽²⁷⁾. Eb_{0,5} = 53°C.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 3,6-2,6 m, 5 H [CH₂-OH et CH₂-O-CH₃] ; 3,13 s, 3 H [CH₃-O] ; 1,87-0,8 m, 6 H [autres CH₂].

L'alcool est par la suite oxydé en aldéhyde.



Rendement = 46%. Eb₁₅ = 50°C. Litt⁽²⁸⁾. Eb₁₅ = 50°C.

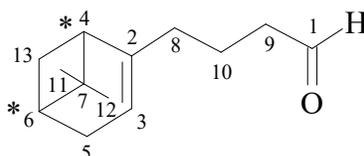
RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 9,52 s, 1 H [CHO] ; 3,16 t (J = 6,16 Hz), 2 H [CH₂-OCH₃] ; 3,29 s, 3 H [CH₃-O] ; 2,25 t (J = 6,93 Hz), 2 H [CH₂-C=O] ; 1,54-1,32 m, 4 H [autres CH₂].

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 202,14 [C1] ; 72,04 [C2] ; 58,19 [C3] ; 43,31 [C4] ; 28,78 ; 18,92 [C5, C6].

L'aldéhyde qui suit n'a pas été synthétisé par oxydation de l'alcool mais par une éne réaction.

7,7-Diméthyl-2-(3-formylpropyl)bicyclo[3.1.1]hept-2-ène 25

Dans un autoclave pouvant supporter des pressions de l'ordre de 50 bars, on place du propénal redistillé (28,6 g ; $5,1 \cdot 10^{-1}$ mole) et du (-)- β -pinène redistillé (108 g ; $7,9 \cdot 10^{-1}$ mole). Le mélange est chauffé à 135°C pendant 17 heures. Le propénal et le β -pinène n'ayant pas réagi sont distillés puis le résidu de distillation est dilué dans de l'éther de pétrole pour faire précipiter d'éventuelles traces de polymère formées lors de la réaction. Après filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite puis l'aldéhyde est distillé. La fraction obtenue étant encore impure, elle est purifiée par une chromatographie sur colonne de silice avec un éluant constitué de 80 % d'éther de pétrole et de 20 % d'éther.



Rendement = 50%. $Eb_{0,05} = 66-68^{\circ}C$. Litt⁽²⁹⁾. $Eb_{0,05} = 67^{\circ}C$.

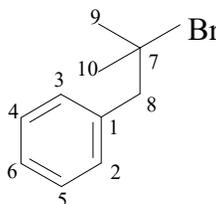
RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) : 9,7 s, 1 H [CHO] ; 5,2 s*, 1 H [CH=C] ; 2,4-1,9 m, 1,7-1,5 m, 12 H [CH et CH₂] ; 1,2 s, 3 H [CH₃] ; 0,8 s, 3 H [CH₃]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) : 202,3 [C1] ; 147,2 [C2] ; 116,8 [C3] ; 45,5 [C4] ; 43,4 [C5] ; 40,7 [C6] ; 37,9 [C7] ; 36,0 ; 31,6 ; 31,2 [C8, C9, C10] ; 26,2 ; 21,1 [C11, C12] ; 19,5 [C13].

2.2. Synthèse des produits de référence**2.2.1. Halogénoalcanes****2-Bromo-2-méthyl-3-phénylpropane 38**

Ce produit est synthétisé pour étudier sa possible formation lors de la réaction du 2,2-diméthyl-3-phénylpropanal **9** dans $BrCCl_3$ à 80°C en présence de peroxyde de benzoyle.

Du 2-méthyl-3-phénylpropan-2-ol (10 g ; $6,67 \cdot 10^{-2}$ mole) et du bromure de lithium (8,7 g ; 10^{-1} mole) sont mis dans un tricol à 0°C. De l'acide bromhydrique à 48% dans l'eau (15,6 cm³ ;

$1,33 \cdot 10^{-1}$ mole ; $d = 1,47 \text{ g/cm}^3$) est ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel. L'addition finie, le mélange est placé à température ambiante pendant 12 heures. Le milieu est extrait plusieurs fois au chloroforme. La phase organique est lavée à neutralité, séchée avec du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit est distillé à la pompe à palettes.



Rendement = 70%. $Eb_{0,15} = 48^\circ\text{C}$. Litt⁽³⁰⁾. $Eb_{0,15} = 48^\circ\text{C}$.

RMN ^1H (200 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 7,52-7,32 m, 5 H [C_6H_5] ; 3,4 s, 2 H [CH_2] ; 1,92 s, 6 H [CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 137,3 [C1] ; 131,0 ; 128,3 ; 128,2 ; 127,1 [C2, C3, C4, C5, C6] ; 66,6 [C7] ; 53,4 [C8] ; 34,1 [C9, C10].

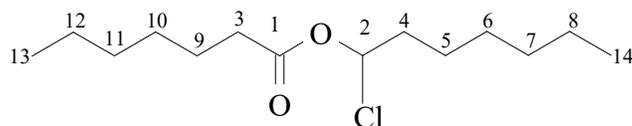
2.2.2. Esters halogénés

L'heptanoate de 1-chloroheptyle **5**, le 2-éthylhexanoate de 1-chloro-2-éthylhexyle **45** et le 2,2-diméthylpropanoate de 1-chloro-2,2-diméthylpropyle **46** sont synthétisés afin d'étudier leur possible formation lors de la réaction de l'heptanal **4**, du 2-éthylhexanal **13** et du 2,2-diméthylpropanal **14** dans le tétrachlorométhane.

Un équivalent d'aldéhyde et 2,8 équivalents de chlorure d'acide fraîchement distillés sont placés dans un bicol sous un balayage d'azote et sous agitation. Environ 0,12 équivalent de chlorure de zinc est placé dans un tube à essais à l'air libre et est chauffé à l'aide d'un bec Bunsen. Lorsque toute l'eau a été évaporée, le chlorure de zinc liquide est ajouté à chaud au milieu réactionnel. Au bout d'une heure, la réaction est terminée. L'halogénoester ne peut pas se distiller car il est thermiquement instable. Une chromatographie liquide sur colonne de silice est alors réalisée avec un éluant constitué d'éther de pétrole pur afin d'éliminer les traces de chlorure d'acide en prenant 20 grammes de silice pour 1 gramme de produit à purifier (le double des quantités usuelles).

Heptanoate de 1-chloroheptyle 5

Il est synthétisé à partir de l'heptanal et du chlorure d'heptanoyle.



Rendement = 28%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 6,35 t (J = 6 Hz), 1 H [CH] ; 2,28 t (J = 7,4 Hz), 2 H [CH₂-C=O] ; 1,97-1 m, 18 H [CH₂] ; 0,81 t (J = 6,5 Hz), 6 H [CH₃]. RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 171,4 [C1] ; 83,9 [C2] ; 38,1 ; 34,1 ; 31,6 ; 31,4 ; 28,6 ; 28,5 ; 24,8 ; 24,5 ; 22,5 ; 22,4 [C3 à C12] ; 13,9 [C13, C14].

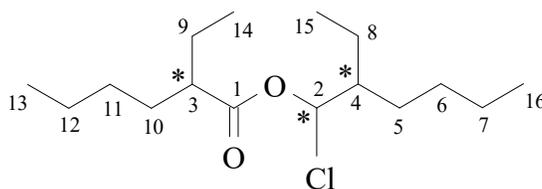
Analyse centésimale (%) :

calculé : C 63,98 ; H 10,35 ; Cl 13,49.

trouvé : C 64,00 ; H 10,39 ; Cl 13,53.

2-Ethylhexanoate de 1-chloro-2-éthylhexyle 45

Il est synthétisé à partir du 2-éthylhexanal et du chlorure de 2-éthylhexanoyle.



Rendement = 30%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 6,5-6,4 m, 1 H [CH-Cl] ; 2,35-2,2 m, 1 H [COCH] ; 1,76-1,1 m, 17 H [CH₂ et CH] ; 0,9-0,76 m, 12 H [CH₃]. RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 174,0 [C1] ; 86,7 [C2] ; *dia* 47,3 et 47,2 [C3] ; *dia* 46,4 et 46,3 [C4] ; 31,6 ; 31,3 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,1 ; 28,9 ; 28,8 ; 25,4 ; 25,2 ; 22,9 ; 22,5 ; 22,4 ; 22,3 [C5 à C12] ; 13,9 ; 13,8 ; 11,7 ; 11,3 [C13 à C16].

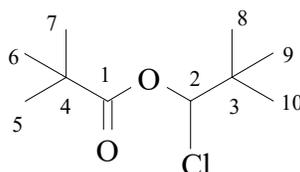
Analyse centésimale (%) :

calculé : C 66,07 ; H 10,74 ; Cl 12,19.

trouvé : C 66,00 ; H 10,82 ; Cl 12,23.

2,2-Diméthylpropanoate de 1-chloro-2,2-diméthylpropyle **46**

Il est synthétisé à partir du 2,2-diméthylpropanal et du chlorure de 2,2-diméthylpropanoyle.



Rendement = 30 %.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 6,15 s, 1 H [CH-Cl] ; 1,2 s, 9 H [$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}$] ; 1 s, 9 H [$(\text{CH}_3)_3\text{CCHCl}$]. RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 175,6 [C1] ; 91,3 [C2] ; 38,8 ; 37,2 [C3, C4] ; 26,6 ; 25,0 [C5 à C10].

Analyse centésimale (%) :

calculé : C 58,10 ; H 9,26 ; Cl 17,15.

trouvé : C 58,17 ; H 9,21 ; Cl 17,29.

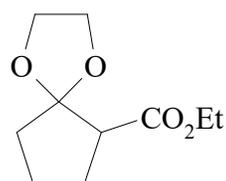
2.2.3. 2-Halogénométhylcyclopentanone

Leur tentative de synthèse a été un échec. La synthèse de la 2-hydroxyméthylcyclopentanone **31**, seul produit intermédiaire isolé, est néanmoins décrit ci-dessous selon le mode opératoire suivant⁽¹⁴⁾ :

2-Hydroxyméthylcyclopentanone **31**

Dans un réacteur de 500 ml muni d'un barreau aimanté, d'un système Dean-Stark et d'une colonne réfrigérante, on place du 2-(éthoxycarbonyl)cyclopentanone (25,92 g ; $1,66 \cdot 10^{-1}$ mole),

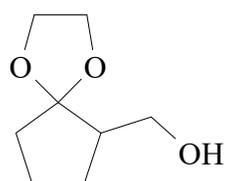
du 1,2-dihydroxyéthane (28,2 g ; $4,54 \cdot 10^{-1}$ mole), de l'acide paratoluènesulfonique (0,46 g ; $2,72 \cdot 10^{-3}$ mole) et 300 ml de toluène. Le mélange réactionnel est mis au reflux pendant 23 heures. Après évaporation du toluène à l'évaporateur rotatif, le mélange est repris avec 200 ml d'éther puis est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium concentrée et de l'eau salée jusqu'à neutralité des eaux de lavage. La phase organique est séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis l'éther est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit est utilisé par la suite sans aucune autre purification.



Rendement = 91%. Litt⁽³¹⁾. Spectre RMN en accord avec la littérature.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 4,1 q (J = 7 Hz), 2 H [CH₂-CH₃] ; 4 - 3,8 m, 4 H [O-CH₂] ; 2,7 t (J = 7 Hz), 1 H [CH] ; 2,1-1,5 m, 6 H [autres CH₂] ; 1,2 t (J = 7 Hz), 3 H [CH₃].

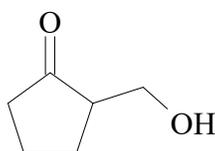
Dans un tricol de 1 litre sous atmosphère inerte, on place de l'hydrure de lithium aluminium (7,24g ; $1,91 \cdot 10^{-1}$ mole) avec 400 ml d'éther anhydre. Le mélange est refroidi à 0°C. Une solution de 6-éthoxycarbonyl-1,4-dioxaspiro[4.4]nonane (30,34 g ; $1,52 \cdot 10^{-1}$ mole) dans 100 ml d'éther anhydre est ajoutée. Dès que l'addition a commencé, le bain de glace est sorti et la réaction est poursuivie à température ambiante. Au bout de 17 heures 7,2 ml d'eau, 21,7 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 15% puis 21,7 ml d'eau et 93 g de sulfate de sodium anhydre sont ajoutés lentement au milieu réactionnel. Après 10 minutes, le mélange est filtré et le résidu est lavé avec 50 ml d'éther. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu est utilisé par la suite comme tel.



Rendement = 96%. Litt⁽³²⁾. Spectre RMN en accord avec la littérature.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 4 - 3,7 m, 4 H [O-CH₂] ; 3,6 d (J = 5 Hz), 2 H [CH₂OH] ; 2,6 s, 1 H [CH₂OH] ; 2,21-1,51 m, 7 H [CH et autres CH₂].

210 g de silice (230-400 mesh) dans 600 ml de dichlorométhane sont agités vigoureusement dans un erlen. 41,2 ml d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 10% sont alors ajoutés. Au bout de 15 minutes la phase aqueuse disparaît et de l'alcool (26,58 g ; 1,68.10⁻¹ mole) dilué dans 100 ml de dichlorométhane est additionné à la suspension. Au bout de 3 jours, 16,5 g d'hydrogénocarbonate de sodium sont ajoutés puis après 10 minutes le mélange est filtré et le résidu solide est lavé avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif pour donner la 2-hydroxyméthylcyclopentanone **31**.



Rendement = 86%. Eb₁₀ = 95°C. Litt⁽³³⁾. Eb₁₀ = 95°C.

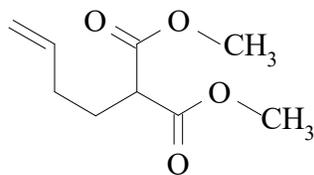
RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 3,6 d (J = 7 Hz), 2 H [CH₂OH] ; 3,4 s, 1 H [CH₂OH] ; 2,4 - 1,6 m, 7 H [autres CH₂ et CH].

Par la suite, la tosylation de la 2-hydroxyméthylcyclopentanone **31** en présence de pyridine, afin de faire réagir le produit avec LiBr dans de l'acétone pour obtenir la 2-bromométhylcyclopentanone **29**, n'a donné aucun résultat. De même la chloration de la 2-hydroxyméthylcyclopentanone **31** en présence de chlorure de thionyle dans du pentane sous balayage d'azote ou sa bromation en présence de tribromure de phosphore dans de l'éther anhydre se sont avérées décevantes.

2.2.4. Esters δ -fonctionnalisés

Hex-5-énoate de méthyle **30**

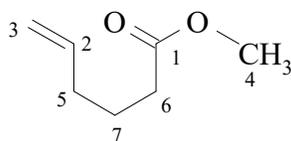
Le mode opératoire suivant est utilisé⁽³⁴⁾ : du malonate de diméthyle (11,17 g ; $8,45 \cdot 10^{-2}$ mole) est dissous dans 70 ml de méthanol anhydre. Le mélange est refroidi à 0°C sous atmosphère inerte. Du sodium (1,94 g ; $8,45 \cdot 10^{-2}$ mole) est ajouté. Après 10 minutes, du 1-bromobut-3-ène (15 g ; $1,11 \cdot 10^{-1}$ mole) est additionné sur une heure puis le mélange est agité à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 10 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris à l'éther. La phase organique est lavée jusqu'à neutralité avec de l'eau salée. Elle est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé sous pression réduite. 11,33 g de produit pur sont obtenus.



Rendement = 72%. Eb₂ = 60°C. Litt⁽³⁵⁾. Eb₂ = 60°C.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 5,83-4,4 m, 3 H [CH₂=CH] ; 3,5 s, 6 H [O=C-O-CH₃] ; 3,13 t (J = 6 Hz), 1 H [CH₃O₂C-CH-CO₂CH₃] ; 2,17-1,57 m, 4 H [autres CH₂].

Du 2-méthoxycarbonylhex-5-énoate de méthyle (11 g ; $5,91 \cdot 10^{-2}$ mole), du chlorure de sodium (3,46 g ; $5,91 \cdot 10^{-2}$ mole), 2,15 ml d'eau et 54 ml de diméthylformamide sont portés au reflux pendant 35 heures. Après que le mélange ait été refroidi, il est dilué avec 53 ml d'eau. La phase organique est décantée puis la phase aqueuse est extraite plusieurs fois avec de l'éther de pétrole. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est alors distillé. 3,73 g de produit pur sont obtenus.

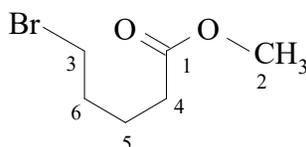


Rendement = 49%. Eb₂₀ = 35-40°C. Litt⁽³⁶⁾. Eb₂₀ = 37°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 5,76-5,60 m, 1 H [HC=C] ; 4,97-4,87 m, 2 H [CH₂=C] ; 3,57 s, 3 H [CO₂-CH₃] ; 2,23 t (J = 7,4 Hz), 2 H [CH₂-CO₂CH₃] ; 2 q (J = 7,4 Hz) [CH₂-CH=C] ; 1,64 qu (J = 7,4 Hz), 2 H [CH₂]. RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 173,6 [C1] ; 137,5 [C2] ; 115,1 [C3] ; 51,1 [C4] ; 33,0 ; 32,9 [C5, C6] ; 23,8 [C7].

5-Bromopentanoate de méthyle 32

A de la cyclopentanone (25,2 g ; 0,3 mole) et 225 ml de méthanol sont ajoutés 13,36 ml de peroxyde de dihydrogène à 30%. Le milieu est maintenu à une température inférieure à -20°C pour l'addition goutte à goutte de 7,5 ml d'acide sulfurique concentré. A la solution peroxydique est ajouté, à 0°C, du bromotrichlorométhane (59,55 g ; 0,3 mole) puis la solution de sel ferreux goutte à goutte sur une durée de deux heures. La solution ferreuse est préparée en dissolvant du sulfate de fer hexahydraté (44,1 g ; 0,159 mole) et 7,5 ml d'acide sulfurique concentré dans 90 ml d'eau. L'addition terminée, la solution est maintenue sous agitation une heure à température ambiante. 300 ml d'eau sont ensuite ajoutés. Le mélange est extrait au chloroforme. La phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé sous pression réduite. La cyclopentanone et le bromotrichlorométhane sont distillés sous pression réduite. Le résidu est ensuite traité par 60 ml de méthanol et 0,3 g d'acide paratoluènesulfonique. La réaction est portée au reflux du méthanol pendant 20 heures. Le méthanol est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu est dilué avec environ 100 ml d'eau. La solution est ensuite extraite au chloroforme. La phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le produit est distillé.

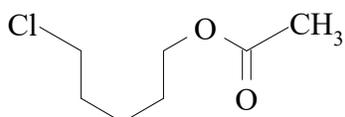


Rendement = 20%. Eb₂₀ = 110°C. Litt⁽³⁷⁾. Eb₂₀ = 110°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 3,6 s, 3 H [CH₃-O-C=O] ; 3,35 t (J = 6,35 Hz), 2 H [CH₂-Br] ; 2,28 t (J = 7,28 Hz), 2 H [CH₂-C=O] ; 1,89-1,64 m, 4 H [autres CH₂]. RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 173,3 [C1] ; 51,5 [C2] ; 33,0 ; 32,9 ; 31,9 ; 23,4 [C3, C4, C5, C6].

5-Chloropentanoate de méthyle 34

Du tétrahydropyrane (30 g ; 0,349 mole) et du chlorure d'éthanoyle (2,5 g ; 0,32 mole) sont placés dans un bicol sous un balayage d'azote. Du chlorure de zinc sec et broyés sommairement (5 g ; 3,68.10⁻² mole) est introduit dans le bicol. Le mélange est ensuite porté une heure à 80-90°C. Le mélange est ensuite refroidi et repris avec 75 ml d'éther. La phase organique est alors lavée avec 50 ml d'eau froide puis avec 50 ml d'une solution de bicarbonate de potassium saturée, enfin avec de l'eau salée jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé sous pression réduite. 42,35 g de produit brut sont obtenus sans être purifiés.

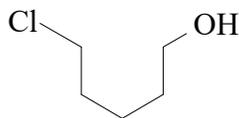


Rendement = 74 %.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 4 t (J = 6 Hz), 2 H [O=C-O-CH₂] ; 3,5 t (J = 6 Hz), 2 H [CH₂-Cl] ; 1,95 s, 3 H [CH₃-C=O] ; 1,9-1,4 m, 6 H [autres CH₂].

Ce produit a déjà été signalé dans la littérature⁽³⁸⁾.

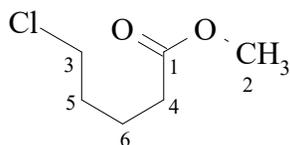
De l'éthanoate de 5-chloropentyle (42,35 g ; 0,257 mole), du méthanol (41,19 g ; 1,287 moles) et de l'acide paratoluène sulfonique (0,64 g ; 3,72.10⁻³ mole) sont introduits dans un ballon. Le mélange est porté au reflux du méthanol toute une nuit. Le méthanol est ensuite évaporé sous pression réduite. 27,87 g de 5-chloropentan-1-ol sont obtenus après distillation sous pression réduite.



Rendement = 88%. Eb₂₅ = 108°C. Litt⁽³⁸⁾. Eb₂₅ = 108°C.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 3,7-2,9 m, 5H [ClCH₂ et CH₂OH] ; 2,1-1 m, 6H [autres CH₂].

12,7 ml d'acide sulfurique concentré sont ajoutés à 7,7 ml d'eau. Le mélange est refroidi et du 5-chloropentan-1-ol (10 g ; 0,08 mole) est ajouté. Du bichromate de potassium (20,26 g ; 0,069 mole) et 36,5 ml d'eau sont introduits dans un tricol. La solution d'acide et d'alcool est ajoutée en petites quantités au milieu réactionnel en agitant fortement. Aucun chauffage n'est nécessaire, la réaction est exothermique. L'addition dure environ deux heures. Le mélange est ensuite mis au reflux deux heures. Une fois refroidi, il est extrait plusieurs fois au chloroforme. La phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit brut est traité avec du méthanol (26,12 g ; 0,8 mole). Le mélange est porté au reflux du méthanol toute une nuit. Le solvant est évaporé puis le produit est distillé sous pression réduite. 7,4 g de produit pur sont obtenus.



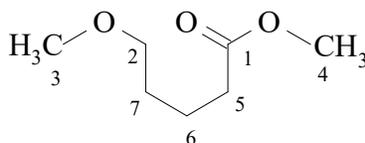
Rendement = 60%. Eb₂₀ = 89°C. Litt⁽³⁶⁾. Eb₂₀ = 89°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 3,6 s, 3 H [CH₃-O-C=O] ; 3,48 t (J = 6 Hz), 2 H [CH₂-Cl] ; 2,28 t (J = 6,8 Hz), 2 H [CH₂-C=O] ; 1,81-1,63 m, 4 H [autres CH₂]. RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 173,4 [C1] ; 51,4 [C2] ; 44,3 [C3] ; 33,2 ; 31,7 ; 22,1 [C4, C5, C6].

5-Méthoxypentanoate de méthyle **33**

De l'acide 5-méthoxypentanoïque (1 g ; 7,57.10⁻³ mole) est traité par du méthanol (7,27 g ; 2,27.10⁻¹ mole) et de l'acide paratoluène sulfonique (0,13 g ; 7,56.10⁻⁴ mole) à 80°C pendant 24

heures. Le méthanol est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris à l'éther. La phase organique est neutralisée par de l'eau salée. Elle est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est ensuite distillé.

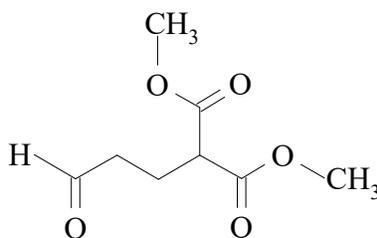


Rendement = 95 %. $Eb_8 = 85^\circ C$. Litt⁽³⁹⁾. $Eb_8 = 85^\circ C$.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 3,64 s, 3 H [O=C-O-CH₃] ; 3,35 t (J=6,3 Hz), 2 H [CH₂-O] ; 3,29 s, 3 H [CH₃-O] ; 2,32 t (J = 7,1 Hz), 2 H [CH₂-C=O] ; 1,7-1,5 m, 4 H [autres CH₂]. RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 173,9 [C1] ; 72,2 [C2] ; 58,5 [C3] ; 51,4 [C4] ; 33,7 ; 29,0 ; 21,6 [C5, C6, C7].

5,5-Diméthoxypentanoate de méthyle 35

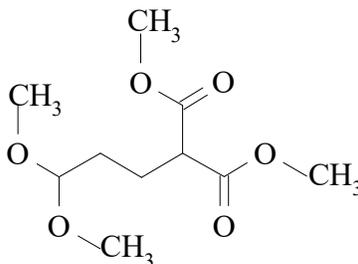
Du malonate de diméthyle (36,67 g ; $2,77 \cdot 10^{-1}$ mole), du sodium (0,033 g ; $1,43 \cdot 10^{-3}$ mole) et 120 ml de méthanol anhydre sont portés à 5°C sous atmosphère inerte. Du propénal (20,33 g ; $3,6 \cdot 10^{-1}$ mole) est ajouté goutte à goutte sur une période de deux heures. A la fin de l'addition, le mélange est agité à température ambiante pendant 10 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris à l'éther. La phase organique est lavée jusqu'à la neutralité avec de l'eau salée puis elle est séchée avec du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est distillé. 26 g de produit pur sont obtenus.



Rendement = 50%. $Eb_{0,4} = 96^\circ C$. Litt⁽³⁴⁾. $Eb_{0,4} = 96^\circ C$.

RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 9,75 s, 1 H [CHO] ; 3,70 s, 6 H [$\text{CO}_2\text{-CH}_3$] ; 3,40 t ($J = 4$ Hz), 1 H [$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C-CH-CO}_2\text{CH}_3$] ; 2,60-2,00 m, 4 H [autres CH_2].

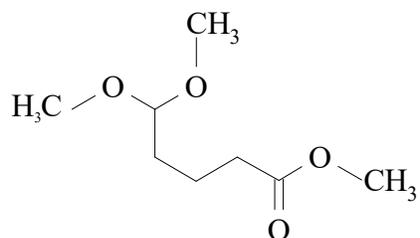
Du 4-carboxaldéhyde-2-méthoxycarbonylbutanoate de méthyle (17 g ; $9,04 \cdot 10^{-2}$ mole), de l'orthoformiate de triméthyle (10,30 g ; $9,72 \cdot 10^{-2}$ mole), de l'acide paratoluène sulfonique (0,1 g ; $5,88 \cdot 10^{-4}$ mole) et 70 ml de méthanol anhydre sont agités une nuit à température ambiante. La solution est neutralisée avec du bicarbonate de potassium (0,1 g ; $7,25 \cdot 10^{-4}$ mole). Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris avec de l'éther puis lavé jusqu'à neutralité avec de l'eau salée. La phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le produit est distillé. 18,05 g de produit pur sont obtenus.



Rendement = 85%. $Eb_2 = 79^\circ\text{C}$. Litt⁽³⁴⁾. $Eb_2 = 79^\circ\text{C}$.

RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 4,4 t ($J = 6$ Hz), 1 H [$\text{CH}_3\text{O-CH-OCH}_3$] ; 3,7 s, 6 H [$\text{CO}_2\text{-CH}_3$] ; 3,40 t ($J = 4$ Hz), 1 H [$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C-CH-CO}_2\text{CH}_3$] ; 3,3 s, 6 H [$\text{CH}_3\text{-O}$] ; 2,2-1,4 m, 4 H [autres CH_2].

Du 5,5-diméthoxy-2-méthoxycarbonylpentanoate de méthyle (17,5 g ; $7,48 \cdot 10^{-2}$ mole), du chlorure de sodium (4,42 g ; $7,48 \cdot 10^{-2}$ mole), 2,7 ml d'eau et 68 ml de diméthylformamide sont placés sous une atmosphère d'azote et sont portés au reflux du diméthylformamide pendant 35 heures. Une fois le milieu refroidi, 70 ml d'eau sont ajoutés. Le mélange est extrait 4 fois avec de l'éther de pétrole. La phase organique est lavée jusqu'à neutralité puis est séchée avec du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est distillé. 7,75 g de produit pur sont obtenus.



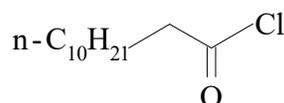
Rendement = 59%. Eb₁ = 68°C. Litt⁽³⁴⁾. Eb₁ = 68°C.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 4,4 t (J = 5 Hz), 1 H [CH₃O-CH-OCH₃] ; 3,65 s, 3 H [CO₂-CH₃] ; 3,30 s, 6 H [O-CH₃] ; 2,35 t (J = 7 Hz), 2 H [CH₂-CO₂CH₃] ; 1,8-1,5 m, 4 H [autres CH₂].

2.3. Etude de la réaction de formation d'halogénure d'acide

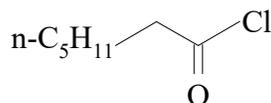
Des tubes en Pyrex fermés par un bouchon à vis sont utilisés. Ces tubes sont insérés dans une enceinte en cuivre plongeant dans un bain d'huile thermostaté situé derrière une plaque de protection en polycarbonate. Un mélange d'aldéhyde ($5 \cdot 10^{-2}$ mole), de peroxyde de lauroyle ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) et de solvant perhalogéné ($5 \cdot 10^{-1}$ mole) est mis dans un de ces tubes. Il est chauffé à 80°C pendant 12 heures. Après élimination du solvant sous pression réduite, l'halogénure d'acide a été distillé au four à boules (BÜCHI GKR-51). Un autre mode d'identification consiste à hydrolyser l'halogénure d'acide présent dans le milieu réactionnel en acide selon la méthode décrite ci-dessous :

Le mélange réactionnel est traité par 2 équivalents (10^{-1} mole) d'une solution de potasse aqueuse 2 M et chauffé à 50°C pendant 2 heures. Ce mélange est ensuite repris au chloroforme. Après décantation, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant est évaporé sous pression réduite. La phase aqueuse est acidifiée jusqu'à pH = 1. Elle est extraite 3 fois au chloroforme. Cette phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. L'acide récupéré est analysé en prenant le point de fusion ou d'ébullition.

2.3.1. Chlorures d'acide**Chlorure de dodécanoyle 2**

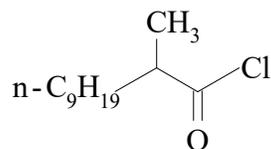
Amorceur : peroxyde de benzoyle, Rendement = 50% ; peroxyde de lauroyle, Rendement = 60%.
 $E_{b11} = 134\text{-}137^\circ\text{C}$. Caractéristiques en accord avec celles du produit commercial.

RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 3 t ($J = 7$ Hz), 2 H [COCH_2] ; 1,8-0,6 m, 21 H [autres CH_2 et CH_3]. IR (cm^{-1}) : 1800 [$\nu_{\text{C=O}}$].

Chlorure d'heptanoyle 47

Amorceur : peroxyde de lauroyle. *produit non isolé*.

RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 2,7 t ($J = 7$ Hz), 2 H [COCH_2] ; 1,8-0,7 m, 11 H [autres CH_2 et CH_3]. IR (cm^{-1}) : 1800 [$\nu_{\text{C=O}}$].

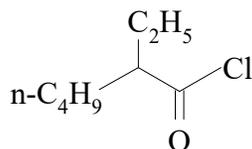
Chlorure de 2-méthylundécanoyle 48

Amorceur : peroxyde de lauroyle. *produit non isolé*.

RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 2,7-2,5 m, 1 H [CH] ; 1,7-0,7 m, 22 H [autres CH_2 et CH_3].

IR (cm^{-1}) : 1800 [$\nu_{\text{C=O}}$].

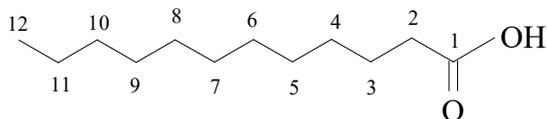
Ce produit a déjà été signalé dans la littérature⁽⁴⁰⁾.

Chlorure de 2-éthylhexanoyle 49

Amorceur : peroxyde de lauroyle.

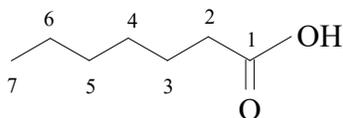
RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 2,6-2,5 m, 1H [CHCOCl] ; 1,7-0,7 m, 14 H [autres CH_2 et CH_3]. IR (cm^{-1}) : 1800 [$\nu_{\text{C=O}}$].

Ce produit a déjà été signalé dans la littérature⁽⁴¹⁾.

2.3.2. Acides**Acide dodécanoïque 6**

Amorceur : peroxyde de lauroyle. Rendement = 70%. F = 44-46°C. Caractéristiques en accord avec celles du produit commercial.

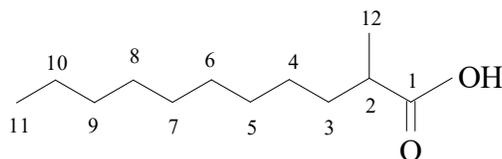
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 12,5 s*, 1 H [COOH] ; 2,3 t ($J = 7$ Hz), 2 H [COCH_2] ; 1,7-1,1 m, 18 H [CH_2] ; 0,8 t ($J = 6,4$ Hz), 3 H [CH_2CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 180,2 [C1] ; 33,9 ; 31,7 ; 29,4 ; 29,2 ; 29,1 ; 29,0 ; 28,8 ; 24,4 ; 22,4 [$\text{C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11}$] ; 13,9 [C12].

Acide heptanoïque 15

Amorceur : peroxyde de lauroyle. Rendement = 72%. $E_{b760} = 223^{\circ}\text{C}$. Caractéristiques en accord avec celles du produit commercial.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 10,9 s*, 1 H [COOH] ; 2,2 t ($J = 7,4$ Hz), 2 H [COCH₂] ; 1,7-1,1 m, 8 H [CH₂] ; 0,8 t ($J = 6,4$ Hz), 3 H [CH₂CH₃]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 180,2 [C1] ; 33,7 ; 31,0 ; 28,3 ; 24,2 ; 22,0 [C2, C3, C4, C5, C6] ; 13,5 [C7].

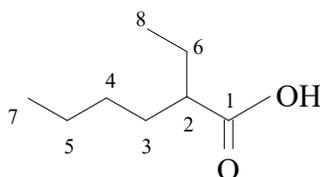
Acide 2-méthylundécanoïque 16



Amorceur : peroxyde de lauroyle. Rendement = 66%. $F = 42^{\circ}\text{C}$. Litt⁽⁴²⁾. $F = 42^{\circ}\text{C}$.

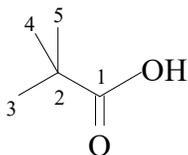
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 11,6 s*, 1 H [COOH] ; 2,3 sx ($J = 6,8$ Hz), 1 H [COCH] ; 1,7-1,1 m, 16 H [CH₂] ; 0,8 t ($J = 6,2$ Hz), 3 H [CH₂CH₃]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 183,6 [C1] ; 39,2 [C2] ; 33,2 ; 31,6 ; 29,3 ; 29,2 ; 29,0 ; 28,7 ; 26,9 ; 22,4 [C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10] ; 16,5 ; 13,8 [C11, C12].

Acide 2-éthylhexanoïque 17



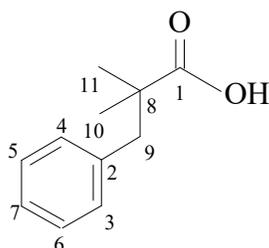
Amorceur : peroxyde de lauroyle. Rendement = 60%. $E_{b760} = 160^{\circ}\text{C}$. Litt⁽⁴³⁾. $E_{b760} = 160^{\circ}\text{C}$.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 11,96 s*, 1 H [COOH] ; 2,3-2,1 m, 1 H [CHCO₂H] ; 1,68-0,72 m, 14 H [autres CH₂ et CH₃]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 183,3 [C1] ; 47,1 [C2] ; 31,4 ; 29,5 ; 25,1 ; 22,6 [C3, C4, C5, C6] ; 13,8 ; 11,6 [C7, C8].

Acide 2,2-diméthylpropanoïque 18

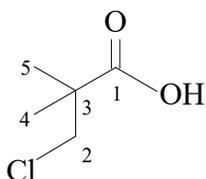
Amorceur : peroxyde de lauroyle. Rendement (avec CCl_4) = 9%. Rendement (avec BrCCl_3) = 50%. F = 33-35°C. Caractéristiques en accord avec le produit commercial.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 11,6 s*, 1 H [COOH] ; 1,2 s, 9 H [CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 186,7 [C1] ; 39,0 [C2] ; 26,9 [C3, C4, C5].

Acide 2,2-diméthyl-3-phénylpropanoïque 19

Amorceur : peroxyde de lauroyle. Rendement (avec CCl_4) = 9%. Rendement (avec BrCCl_3) = 74%. F = 59-60°C. Litt⁽³⁰⁾. F = 59-60°C.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 11,8 s*, 1 H [COOH] ; 7,2-7 m, 5 H [C_6H_5] ; 2,8 s, 2 H [CH_2] ; 1,1 s, 6 H [CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 184,7 [C1] ; 137,5 [C2] ; 130,2 ; 128,0 ; 126,5 [C3, C4, C5, C6, C7] ; 45,8 [C8] ; 43,4 [C9] ; 24,6 [C10, C11].

Acide 3-chloro-2,2-diméthylpropanoïque 20

Amorceur : peroxyde de lauroyle. Rendement (avec CCl_4) = 5%. Rendement (avec BrCCl_3) = 59%. F = 42-45°C. Litt⁽⁴⁴⁾. F = 42-45°C.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 10,68 s*, 1 H [COOH] ; 3,5 s, 2 H [CH_2] ; 1,2 s, 6 H [CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 181,3 [C1] ; 51,3 [C2] ; 44,2 [C3] ; 22,8 [C4, C5].

2.3.3. Esters de méthyle

Etude des aldéhydes fonctionnels 24, 25, 26 et 27

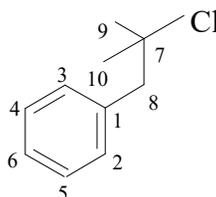
Après un traitement classique et l'élimination du solvant sous pression réduite, le mélange réactionnel est traité par du méthanol ($5 \cdot 10^{-1}$ mole) et de la triéthylamine ($6 \cdot 10^{-2}$ mole) puis il est porté au reflux du méthanol pendant 6 heures. Les différents produits de la réaction sont par la suite analysés par chromatographie en phase gazeuse.

2.4. Formation d'halogénoalcanes

2.4.1. Par l'intermédiaire des aldéhydes

2-chloro-2-méthyl-3-phénylpropane 8

Des tubes en Pyrex fermés par un bouchon à vis sont utilisés. Ces tubes sont insérés dans une enceinte en cuivre plongeant dans un bain d'huile thermostaté situé derrière une plaque de protection en polycarbonate. Un mélange de 2,2-diméthyl-3-phénylpropanal ($5 \cdot 10^{-2}$ mole), de peroxyde de benzoyle ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) et de tétrachlorométhane ($5 \cdot 10^{-1}$ mole) est mis dans un de ces tubes. Celui-ci est chauffé à 80°C pendant 12 heures. Après évaporation du solvant sous vide, le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice.



Rendement = 83%. Colonne gel de silice. Eluant EP / CH₂Cl₂ : 95 / 5. Litt⁽³⁰⁾. Spectres RMN en accord avec la littérature.

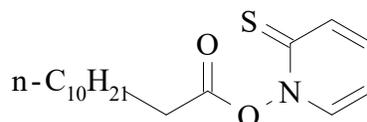
RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 7,2-7 m, 5 H [C₆H₅] ; 2,9 s, 2 H [CH₂] ; 1,46 s, 6 H [CH₃].

RMN ¹³C (50,3 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 136,8 [C1] ; 130,6 ; 127,8 ; 126,7 [C2, C3, C4, C5, C6] ; 69,8 [C7] ; 51,6 [C8] ; 32,0 [C9, C10].

2.4.2. Par l'intermédiaire d'esters thiohydroxamiques

La réaction de Winstein est réalisée dans un tricol avec du dodécanal (4,87 g ; 2,65.10⁻² mole) dans du tétrachlorométhane (41 g ; 2,65.10⁻¹ mole) avec du peroxyde de benzoyle (0,64 g ; 2,65.10⁻³ mole). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 12 heures. Il est ensuite refroidi à -10°C sous atmosphère inerte. Du sel de sodium de N-oxydepyridine-2-thione (5,53 g ; 3,7.10⁻² mole) préalablement séché et dissous dans 40 ml de tétrachlorométhane (4,24.10⁻¹ mole) sont ajoutés goutte à goutte et à l'abri de la lumière. L'addition terminée, le milieu réactionnel est agité une demi-heure à température ambiante. On obtient une solution de couleur jaune intense.

Dodécanoate de N-pyridine-2-thione 50



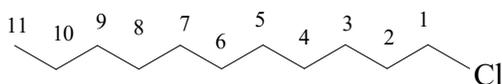
Rendement = 70 %. Litt⁽⁴⁵⁾. Spectre RMN en accord avec la littérature.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 7,5-6 m, 4 H [CH] ; 2,6 t (J = 7 Hz), 2 H [CH₂-C=O] ; 2-0,7 m, 21 H [autres CH₂ et CH₃].

Cette solution, irradiée par une lampe PHILIPS 220-230V de 250W pendant 24 heures, se décolore puis devient blanche. Le mélange est filtré sur un verre fritté pour éliminer les sels insolubles. Le solvant est évaporé sous vide pour obtenir le chlorure d'undécyle brut. La phase organique est reprise à l'éther puis lavée plusieurs fois par une solution acide concentrée. La phase organique restante est lavée par une solution basique diluée d'hydrogénocarbonate de potassium, par de l'eau salée jusqu'à neutralité puis est séchée avec du sulfate de magnésium. Le

solvant est évaporé sous pression réduite. On purifie par chromatographie liquide sur colonne de silice en utilisant comme éluant de l'éther de pétrole pur. Le rendement est de 39 %. Une autre expérience identique à la précédente a été effectuée en utilisant du tétrachlorométhane (571,3 g ; 3,71 moles). Le rendement en chlorure d'undécyle est alors de 49%.

1-Chloroundécane **7**



Rendement = 49%. Spectres RMN en accord avec ceux du produit commercial.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3,5 t ($J = 7$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-Cl}$] ; 1,8 qu ($J = 7$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$] ; 1,5-1,2 m, 16 H [autres CH_2] ; 0,87 t ($J = 6,2$ Hz), 3 H [CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 44,8 [C1] ; 32,7 ; 31,9 ; 29,6 ; 29,4 ; 29,3 ; 28,9 ; 26,8 ; 25,7 ; 22,6 [C2 à C10] ; 13,9 [C11].

2.5 Décarbonylation d'aldéhydes

Des tubes en Pyrex fermés par un bouchon à vis sont utilisés. Ces tubes sont insérés dans une enceinte en cuivre plongeant dans un bain d'huile thermostaté situé derrière une plaque de protection en polycarbonate. Du dodécanal (0,5 g ; $2,7 \cdot 10^{-3}$ mole), du cyclohexane (2,28 g ; $2,7 \cdot 10^{-2}$ mole) et du dodécane-thiol ($5,5 \cdot 10^{-2}$ g ; $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole) sont chauffés à 80°C pendant 12 heures en présence d'AIBN ($4,4 \cdot 10^{-2}$ g ; $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole) ou sont chauffés à 110°C pendant 12 heures en présence de peracétate de tertiobutyle ($3,6 \cdot 10^{-2}$ g ; $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole).

L'undécane **39** formé et le dodécanal **1** restant sont dosés par chromatographie en phase gazeuse.

2.6. Autres essais de fonctionnalisation d'aldéhydes

2.6.1. Réactifs

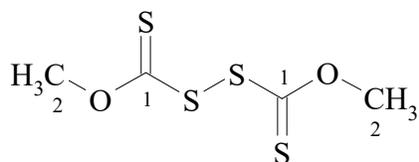
Disulfure de bis-(méthoxythiocarbonyle) 41

0,1 mole de méthanol dilué dans 20 ml de THF est introduit dans un ballon placé dans un bain de glace. Deux méthodes ont ensuite été utilisées pour préparer l'alcoolate⁽⁴⁶⁾ :

- en additionnant une solution concentrée de soude.
- en additionnant par petites fractions 0,1 mole de NaH.

Dans chaque cas, après stabilisation de la température du milieu, 0,11 mole de CS₂ est ensuite ajoutée. Une extraction au chloroforme permet d'éliminer le disulfure de carbone n'ayant pas réagit. Dans le cas de l'utilisation de NaH, avant l'extraction, une petite quantité d'eau glacée est additionnée pour neutraliser l'excès éventuel de ce réactif.

Une nouvelle dilution dans 50 ml de THF est effectuée, et I₂ est additionné jusqu'à persistance de la coloration due à l'excès de diode⁽⁴⁷⁾. Cet excès est ensuite éliminé par addition de Na₂S₂O₈. Le milieu est alors extrait au chloroforme et le solvant évaporé. Enfin, une chromatographie liquide sur colonne de silice (15 g de silice par gramme de produit) permet de purifier le produit.



Eluant : éther de pétrole pur. Rendement = 60 %.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 4,2 s, 1 H [CH₃].

RMN ¹³C (50,3 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 208,1 [C1] ; 61,8 [C2].

2.6.2. Réactions

2 g (1,09.10⁻² mole) de dodécanal **1**, 2,9 g (1,2.10⁻² mole) de disulfure de bis-(méthoxythiocarbonyle) **41**, 4,6 g (5,4.10⁻² mole) de cyclohexane et 0,26 g (1,09.10⁻³ mole) de

peroxyde de benzoyle ou 0,14 g ($1,09 \cdot 10^{-3}$ mole) de peracétate de tertio-butyle sont placés dans un tube vissé à, respectivement, 80°C ou 110°C, pendant 12h. Le mélange réactionnel est ensuite analysé par CPG. L'aldéhyde est retrouvé intact.



On place dans un bicol du dodécanal **1** (0,5 g ; $2,72 \cdot 10^{-3}$ mole), du cyclohexane (1,37 g ; $1,63 \cdot 10^{-2}$ mole), du 2-bromométhylpropénoate d'éthyle **42** (0,63 g ; $3,26 \cdot 10^{-3}$ mole), de l'AIBN (0,053 g ; $3,26 \cdot 10^{-4}$ mole) ou du peracétate de tertio-butyle (0,043 g ; $3,26 \cdot 10^{-4}$ mole). Le mélange est porté respectivement pendant 12h à 80°C ou à 110°C. La même réaction est effectuée avec du peracétate de tertio-butyle à 110°C en présence de triéthylamine (0,27 g ; $2,72 \cdot 10^{-3}$ mole) ou de bicarbonate de potassium (0,38 g ; $2,72 \cdot 10^{-3}$ mole). L'étude CPG montre que la réaction donne un mélange inexploitable de produits avec disparition de l'aldéhyde de départ à chaque fois.



On place dans un bicol du dodécanal **1** (0,5 g ; $2,72 \cdot 10^{-3}$ mole), du bromure de cyanogène **43** (0,52 g ; $4,89 \cdot 10^{-3}$ mole), du cyclohexane (1,14 g ; $1,36 \cdot 10^{-2}$ mole) et du peracétate de tertio-butyle (0,043 g ; $3,26 \cdot 10^{-4}$ mole). Le mélange est porté pendant 12h à 110°C avec ou sans la présence de triéthylamine (0,27 g ; $2,72 \cdot 10^{-3}$ mole) ou de bicarbonate de potassium (0,38 g ; $2,72 \cdot 10^{-3}$ mole). L'étude CPG montre que la réaction donne un mélange inexploitable de produits avec disparition de l'aldéhyde de départ à chaque fois.



On place dans un bicol du dodécanal **1** (1 g ; $5,43 \cdot 10^{-3}$ mole), de l'anhydride dichloromaléique **44** (0,91 g ; $5,43 \cdot 10^{-3}$ mole), du benzène (2,12 g ; $2,72 \cdot 10^{-2}$ mole) et du peracétate de tertio-butyle (0,072 g ; $5,43 \cdot 10^{-4}$ mole) à 110°C pendant 12 h avec ou sans la présence de triéthylamine (0,55 g ; $5,43 \cdot 10^{-3}$ mole) ou de bicarbonate de potassium (0,75 g ; $5,43 \cdot 10^{-3}$ mole). L'étude CPG montre que l'aldéhyde de départ est laissé inchangé.

BIBLIOGRAPHIE

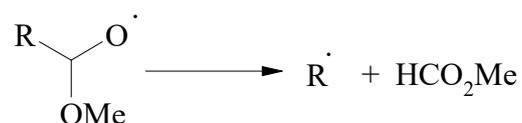
- (1) Winstein, S. *J.Am.Chem.Soc.* **1947**, *69*, 2916-2917.
- (2) Applequist, D.E.; Kaplan, L. *J.Am.Chem.Soc.* **1965**, *87*, 2194-2200.
- (3) Urry, W.N.; Nishihara, A.; Niu, J.H.Y. *J.Org.Chem.* **1967**, *32*, 347-352.
- (4) Foxley, G.H. *Educ.Chem.* **1984**, *21*, 11.
- (5) *Voir les généralités sur les radicaux acyle.*
- (6) Wilzback, K.E.; De Mayo, F.R.; Van Meter, R.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1948**, *70*, 4069-4072.
- (7) Ballestri, M.; Chatgililoglu, C.; Cardi, N.; Sommazzi, A. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *48*, 1787-1790.
- (8) a) Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J. *Les radicaux libres en chimie organique*, Masson Paris **1993**, 72. b) Molander, G.A.; Harris, C.R. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3321-3354. Miyabe, H. ; Torieda, M. ; Kiguchi, T. ; Naito, T. *Synlett* **1997**, 580.
- (9) Boger, D.L.; Mathvink, R.J. *J.Org.Chem.* **1992**, *57*, 1429-1443.
- (10) Chatgililoglu, C.; Ferreri, C.; Lucarini, M.; Pedrielli, P.; Pedulli, G.F. *Organometallics* **1995**, *14*, 2672-2676.
- (11) Brown, C.E.; Neville, A.G.; Rayner, D.M.; Ingold, K.U.; Lusztyk, J. *Aust.J.Chem.* **1995**, *48*, 363-379.
- (12) Takahashi, T. ; Kato, A. ; Matsuoka, S. *Yokugaku Zasshi* **1959**, *79*, 1087-1091.
- (13) Case, F.H. *J.Org.Chem.* **1956**, *21*, 1069-1071.
- (14) Martin, V.A. ; Murray, D.H. ; Pratt, N.E. ; Zhao, Y.B. ; Albizati, K.F. *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, *112*, 6965-6978.
- (15) Melville, H.W.; Robb, J.C.; Tutton, R.C. *Disc.Faraday Soc.* **1951**, *10*, 154-163.
- (16) Melville, H.W.; Robb, J.C.; Tutton, R.C. *Disc.Faraday Soc.* **1953**, *14*, 158.
- (17) Barton, D.H.R.; Crich, D.; Motherwell, W.B. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3901-3924.
- (18) Berman, J.D.; Stanley, J.H.; Sherman, W.V.; Cohen, S.G. *J.Am.Chem.Soc.* **1963**, *85*, 4010-4013.
- (19) Araneo, S.; Arrigoni, R.; Bjorsvik, H.R.; Fontana, F.; Liguori, L.; Minisci, F.; Recupero, F. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6897-6900.
- (20) Corey, E.J.; Suggs, J.W. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647-2650.
- (21) Dietl, H.K.; Brannock, K.C. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1273-1275.

- (22) Kirmse, W. ; Schladetsch, H.J. ; Buecking, H.W. *Chem.Ber.* **1966**, *99*, 2562-2579.
- (23) Adams, T.C.; Combs, D.W.; Daves, G.D.; Hauser, F.M. *J.Org.Chem.* **1981**, *46*, 4582-4584.
- (24) Kang, S.W.; Kim, W.S.; Moon, B.H. *Synth.Comm.* **1985**, 1161-1162.
- (25) Le Borgne, J.F. *J.Organomet.Chem.* **1976**, *122*, 123-128.
- (26) Brown, C.A.; Barton, D.; Sivaram, S. *Synthesis* **1974**, 434-436.
- (27) Foster, A.B.; Haines, A.H.; Stacey, M. *Tetrahedron* **1961**, *16*, 177-184.
- (28) Stetter, H.; Leinen, H.T. *Chem.Ber.* **1983**, *116*, 254-263.
- (29) Kruk, C.; Velzen, J.C.; De Boer, T.J. *Recl.Trav.Chim.* **1969**, 139-148.
- (30) Rüchardt, C.; Trautwein, H. *Chem.Ber.* **1962**, *95*, 1197-1205.
- (31) Paulsen, H.; Maass, U. *Chem.Ber.* **1981**, *114*, 346-358.
- (32) Nagumo, S.; Matsukuma, A.; Suemune, H.; Sakai, K. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10501-10510.
- (33) Hirano, F.; Wakabayashi, S. *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1975**, *48*, 2579-2583.
- (34) Stevens, R.V.; Lee, A.W.N. *J.Am.Chem.Soc.* **1979**, *101*, 7032-7035.
- (35) Shimizu, I.; Aida, F. *Chem.Lett.* **1988**, 601-604.
- (36) Hauptmann, S.; Hirschberg, K. *J.Prakt.Chem.* **1966**, *34*, 262-271.
- (37) Braunwarth, J.B.; Crosby, G.W. *J.Org.Chem.* **1962**, *27*, 2064-2067.
- (38) Synerholm, M.E. *J.Am.Chem.Soc.* **1947**, *69*, 2581-2582.
- (39) King, S.A. *J.Org.Chem.* **1994**, *59*, 2253-2256.
- (40) Geiseler, G.; Asinger, F. *Chem.Ber.* **1956**, *89*, 2773-2777.
- (41) Levene, P.A.; Kuna, M. *J.Biol.Chem.* **1941**, *140*, 259-265.
- (42) Chargaff, E.; Abel, G. *Biochem.J.* **1934**, *28*, 1901-1906.
- (43) Kenyon, J.; Platt, B.C. *J.Chem.Soc.* **1939**, 633-637.
- (44) Kharasch, M.S.; Brown, H.C. *J.Am.Chem.Soc.* **1940**, *62*, 925-929.
- (45) Curran, D.P.; Martin-Esker, A.A.; KO, S.B.; Newcomb, M. *J.Org.Chem.* **1993**, *58*, 4691-4695.
- (46) Stout, E.I.; Shasha, B.S.; Doane, W.N. *J.Org.Chem.* **1974**, *39*, 562-563.
- (47) Dautzenberg, V.H.; Philipp, B.; Frede, M. *J.Prakt.Chem.* **1970**, *312*, 1051-1057.

TROISIEME PARTIE

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les transformations homolytiques décarbonylantes des aldéhydes sont bien souvent difficiles à réaliser par voie directe. Il était donc nécessaire d'engendrer des radicaux alkyles $R\cdot$, à partir de composés dérivés d'aldéhydes $RCHO$.

Les radicaux alkyle peuvent être libérés par β -scission d'un radical oxyde. Les aldéhydes, via leurs acétals, peuvent conduire à des peroxyacétals générateurs de radicaux α -alcoxyalcoxyde produisant très rapidement des radicaux alkyle :



Dans des conditions de réaction judicieusement choisies, il serait donc possible de piéger le radical $R\cdot$ pour conduire au dérivé souhaité RX :



Ainsi par cette voie, la transformation décarbonylante d'aldéhydes devrait être possible :



Dans un premier chapitre, nous ferons le bilan des connaissances sur la chimie des peroxyacétals et des radicaux α -alcoxyalcoxyde qui en sont issus afin de définir leur meilleure voie de production.

Dans un deuxième chapitre, nous effectuerons le choix de l'hydroperoxyde insaturé précurseur du peroxyacétal subissant la décomposition homolytique induite.

Dans un troisième chapitre, nous décrirons un certain nombre de transformations fonctionnelles d'aldéhydes faisant appel à la décomposition induite des peroxyacétals insaturés.

Chapitre 1

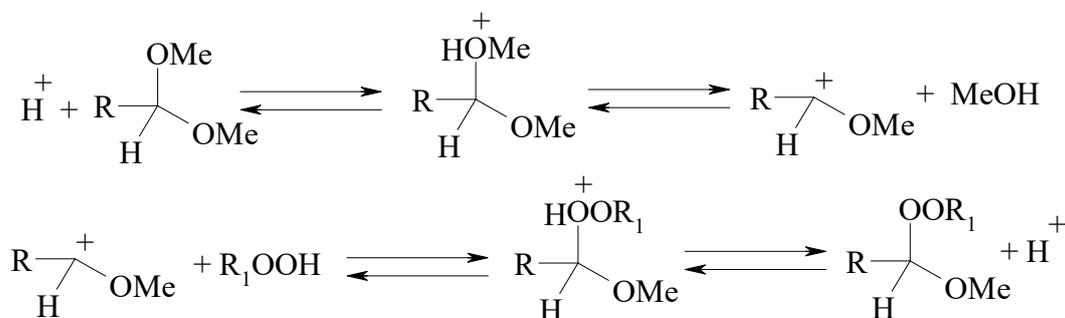
GENERALITES SUR LES PEROXYACETALS

1. Synthèse

Les acétals sont des formes masquées d'aldéhydes qui sont préparés notamment par réaction du dérivé carbonylé sur l'orthoformiate de triméthyle, pour ce qui concerne les acétals en OMe.

1.1. Synthèse par réaction d'un hydroperoxyde avec un acétal

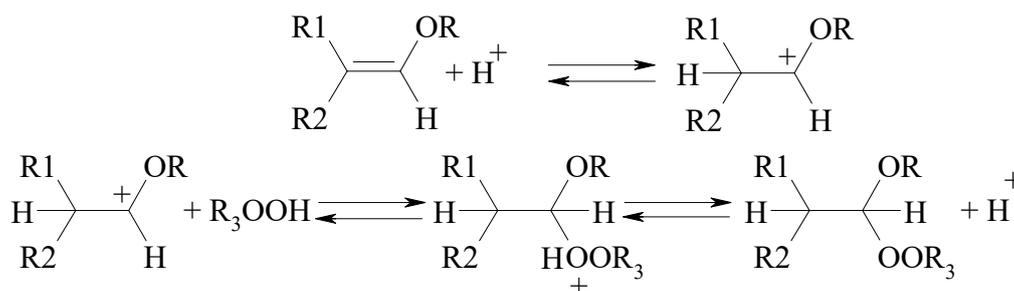
Les peroxyacétals sont obtenus à partir des acétals par une réaction de transacétalisation avec un hydroperoxyde. Celle-ci consiste à remplacer un groupe alcoyle par un groupe alkylperoxyyle avec une catalyse acide selon le mécanisme suivant⁽¹⁾ :



Ce processus est favorisé car un hydroperoxyde est beaucoup plus nucléophile qu'un alcool⁽²⁾. L'équilibre est généralement déplacé par élimination du méthanol formé.

1.2. Synthèse par addition d'un hydroperoxyde à un éther d'énol

Un hydroperoxyde réagit sur un éther d'énol en milieu acide de manière analogue à un alcool selon le mécanisme suivant⁽³⁾ :



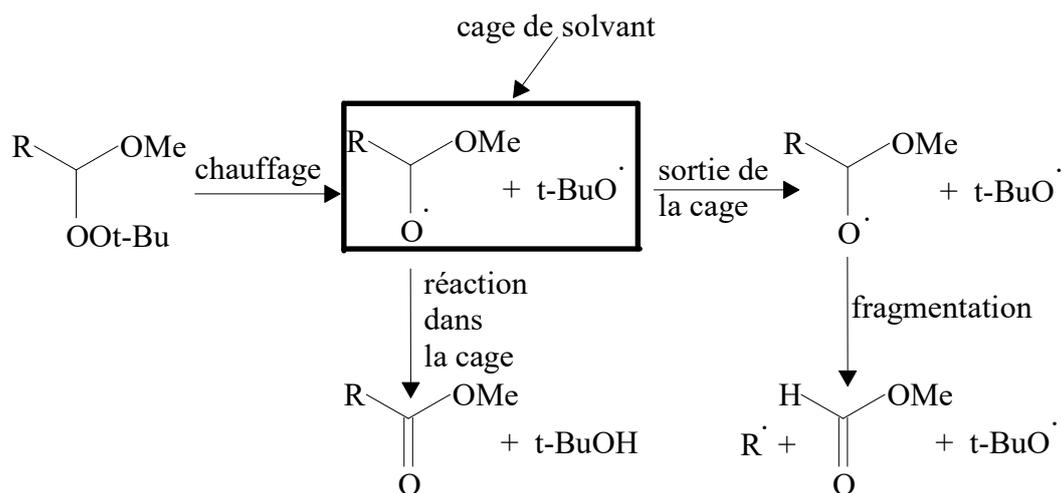
2. Réactivité

La présence d'une liaison peroxyde fragile dans les molécules d' α -peroxyéthers est responsable de leur dégradation homolytique⁽⁴⁾. Ce type de réaction peut se faire sous l'influence de la chaleur ou de la lumière dans le cadre de la décomposition spontanée. La molécule peut aussi subir une attaque par les radicaux lorsqu'elle comporte une double liaison susceptible de fixer les espèces et ainsi permettre par la suite une décomposition induite de la fonction peroxydique. Les peroxyacétals de par la labilité des hydrogènes acétaliques peuvent aussi subir une attaque radicalaire sur ce site, responsable ultérieurement de la rupture de la liaison O-O. Enfin, la présence d'hydrogène allylique dans les dérivés peroxydiques insaturés peut également être une cause de décomposition induite indirecte de la fonction peroxydique. Nous allons donc successivement considérer toutes ces réactions pouvant intervenir dans les milieux où ces α -peroxyéthers seront utilisés.

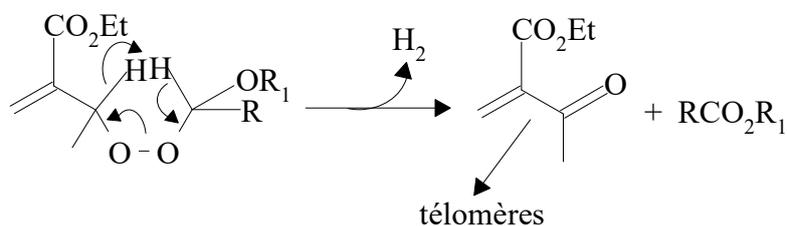
2.1. Décomposition spontanée

La thermolyse des composés peroxydiques amène en général une rupture de la liaison oxygène-oxygène de faible énergie avec la production de radicaux oxyle. L'étude de ce processus a été réalisée au cours de ces dernières années au Laboratoire⁽⁴⁾.

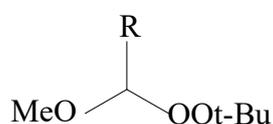
La thermolyse des peroxyacétals conduit à la formation de radicaux oxyle qui peuvent réagir dans la cage de solvant avant de diffuser^(5, 6) :

Remarque :

Même si elle n'est pas signalée sur le schéma, la β -scission peut intervenir dans la cage, avant diffusion⁽⁶⁾. Lorsque les composés comportent au moins un hydrogène sur les carbones porteurs de la fonction peroxyde, on identifie à côté de l'homolyse de la liaison O-O une décomposition du peroxyacétal par élimination de dihydrogène comme dans le cas suivant⁽⁷⁾ :



Maillard et coll.⁽⁸⁾ ont étudié les cinétiques d'homolyse de la liaison peroxydique de peroxyacétals de formule :



Les paramètres cinétiques et les taux de décomposition de ces peroxyacétals lors d'un chauffage de 12 heures à 80°C sont rassemblés dans le tableau III-1.

R	Ea (kJ / Mol)	ln Z	k à 80°C (s ⁻¹)	% décomposition en 12h à 80°C
Bu	132,1	31,6	1,6.10 ⁻⁶	7
i-Pr	136,0	33,1	1,8.10 ⁻⁶	8
i-Bu	119,1	28,1	3,9.10 ⁻⁶	16
t-Bu	131,5	32,7	5,7.10 ⁻⁶	22

Tableau III-1. Caractéristiques de la thermolyse du peroxyacétal RCH(OMe)OOt-Bu

Les décompositions spontanées de peroxyacétals sont des processus lents à 80°C (tableau III-1) et négligeables à 25°C puisque le pourcentage de décomposition calculé en 12 heures est très inférieur à 1‰.

2.2. Décompositions induites

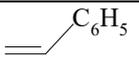
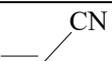
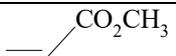
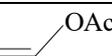
Les peroxyacétals insaturés peuvent aussi se décomposer par voie radicalaire dans des conditions où la fonction peroxyde est intrinsèquement stable à la suite d'une addition radicalaire à la double liaison.

Les peroxyacétals insaturés étant des peroxydes insaturés particuliers, nous allons tout d'abord faire un rappel plus général sur les décompositions induites de tels composés.

Décomposition induite de la fonction peroxyde par addition radicalaire à une double liaison

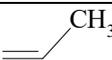
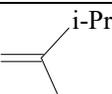
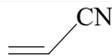
L'addition d'un radical à la double liaison carbone-carbone produit un adduit comportant simultanément un site radicalaire et une fonction peroxyde. Cet intermédiaire n'est pas stable et évolue par une substitution homolytique intramoléculaire. La formation d'oxirane se fait par un processus en deux étapes⁽⁹⁾, addition d'un radical sur la double liaison puis substitution homolytique intramoléculaire et non par un processus concerté. Ceci a été montré en piégeant le radical intermédiaire par un bon agent de transfert, le bromotrichlorométhane.

donneurs a tendance à réagir beaucoup plus facilement avec une double liaison carbone-carbone comportant des groupes électro-attracteurs (tableau III-2). Inversement, un radical carboné substitué par des groupes électro-attracteurs réagira plutôt avec une double liaison carbone-carbone comportant des groupes électro-donneurs (tableau III-3). Ces phénomènes sont expliqués par la théorie des orbitales frontières⁽¹³⁾.

Alcène	k_{rel}^*	Alcène	k_{rel}^*	Alcène	k_{rel}^*
	1		13		0,1
	34		24		$<5.10^{-3}$
	6,7		0,02		

* constante de vitesse relative à l'addition du radical cyclohexyle sur le styrène

Tableau III-2. Influence de la substitution d'une oléfine sur la vitesse d'addition du radical cyclohexyle

Alcène	k_{rel}^*	Alcène	k_{rel}^*
	1		16
	$<10^{-3}$		

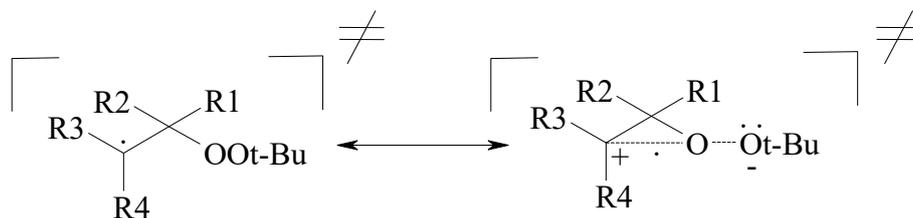
*constante de vitesse relative à l'addition du radical dicyanométhyle sur le propène

Tableau III-3. Influence de la substitution d'une oléfine sur la vitesse d'addition du radical dicyanométhyle

b) Substitution homolytique intramoléculaire

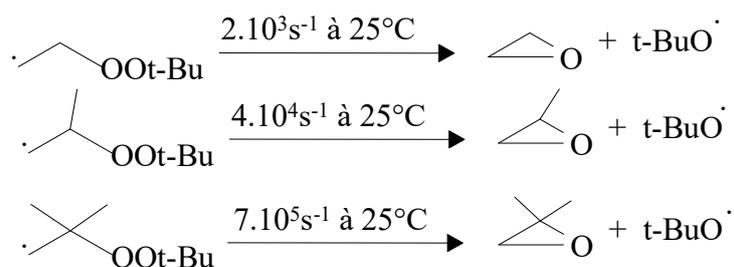
Les substitutions homolytiques à partir de radicaux β -peroxydiques n'ont été que peu étudiées d'un point de vue théorique. Toutefois, à travers les études cinétiques réalisées par Bloodworth et coll.^(14, 15) il a été montré l'intervention d'effets polaires et stériques sur ce type de réaction.

Ainsi, l'influence des substituants situés sur le carbone en β de la fonction peroxyde induit un effet polaire qui se traduit au niveau de l'état de transition par un éclatement de charges⁽¹⁴⁾.



Plus le radical de départ est substitué par des groupes donneurs, plus l'état de transition est stabilisé, ce qui favorise la substitution homolytique intramoléculaire.

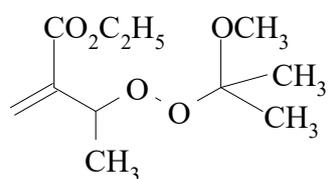
L'augmentation du nombre de substituants sur le carbone porteur de la fonction peroxyde montre l'intervention d'un effet Thorpe-Ingold sur cette réaction⁽¹⁵⁾ :



L'intervention des effets stériques et polaires sont parfois antagonistes. Ainsi lorsque le radical alkyle en β de la fonction peroxyde est trisubstitué l'effet stérique devient plus important que l'effet polaire, défavorisant alors la substitution homolytique intramoléculaire⁽¹⁴⁾.

Décomposition induite de la fonction peroxyde par arrachement de l'hydrogène allylique

Maillard et coll.⁽¹⁶⁾ ont étudié l'attaque allylique de radicaux sur un peroxyacétal de ce type :



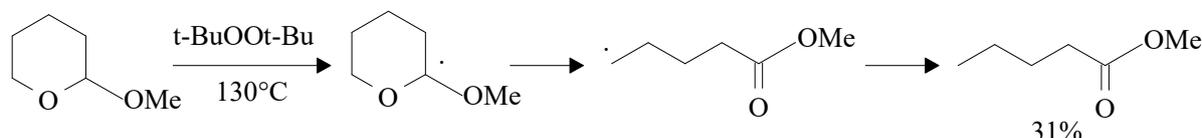
Ce processus est responsable au maximum de 8% de la décomposition du peroxyde à 110°C. Il est d'autant plus défavorisé que la dilution est importante et le solvant capable de réagir rapidement avec les radicaux issus des décompositions du peroxyacétal.

Solvant	benzène	cyclohexane	cyclohexane	cyclohexane
Rapport solvant / peroxyacétal	20	20	50	100
Attaque allylique	8 %	7 %	3 %	0 %

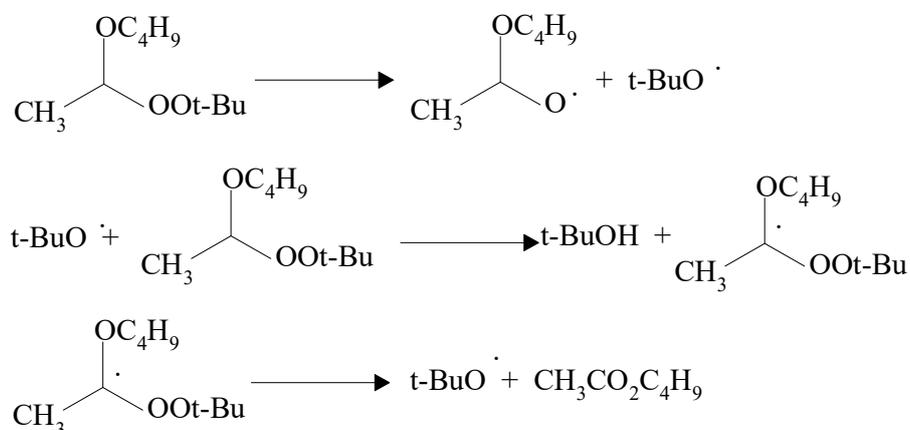
Tableau III-4. Attaque allylique sur le 2-[1-(1-méthoxy-1-méthyléthylperoxy)éthyl]propénoate d'éthyle

Décomposition induite de la fonction peroxyde par arrachement de l'hydrogène acétalique

En 1960 Huyser⁽¹⁷⁾ a décrit la réaction d'un acétal cyclique avec le peroxyde de ditertio-butyle à 140°C.



Huyser et coll.⁽¹⁸⁾ ont étudié par la suite la thermolyse d'un peroxyacétal : le 1-butoxy-1-(tertio-butylperoxy)éthane. Ils ont expliqué l'obtention de quantités importantes d'acétate de butyle par l'arrachement radicalaire de l'hydrogène acétalique du peroxyacétal.

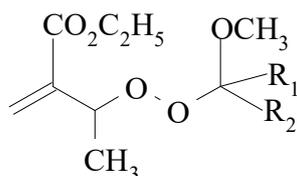


Maillard et coll.^(5, 19) ont étudié en 1981 la thermolyse de peroxyacétals par AMD. Ils ont montré que la formation d'ester est due à la réaction de radicaux dans la cage de solvant et non à un arrachement de l'hydrogène acétalique du peroxyacétal par un radical. Ces résultats ont été confirmés en 1995 par Maillard et coll.⁽⁸⁾.

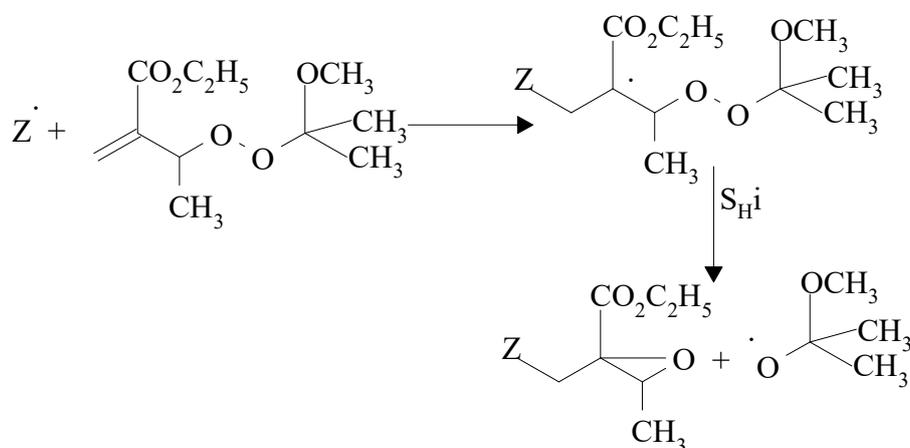
Dans des domaines de température où les peroxyacétals sont thermiquement stables l'arrachement de l'hydrogène acétalique peut cependant être une réaction possible des radicaux présents dans le milieu.

3. Applications synthétiques de la décomposition induite par addition-substitution homolytique intramoléculaire

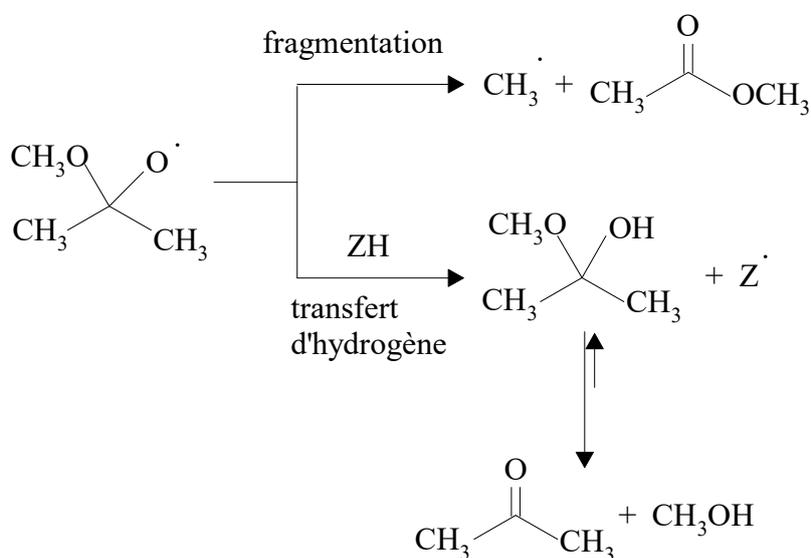
Maillard et coll.^(7, 16, 20) ont étudié la décomposition induite des peroxyacétals ayant pour famille générique :



La décomposition induite du peroxyacétal issu de l'acétone conduit, par un mécanisme d'addition radicalaire à la double liaison suivie d'une substitution homolytique intramoléculaire, à la formation d'un radical oxyde et d'un époxyde.



Deux processus d'évolution possible du radical oxyde peuvent intervenir : un arrachement d'hydrogène ou une β -scission.

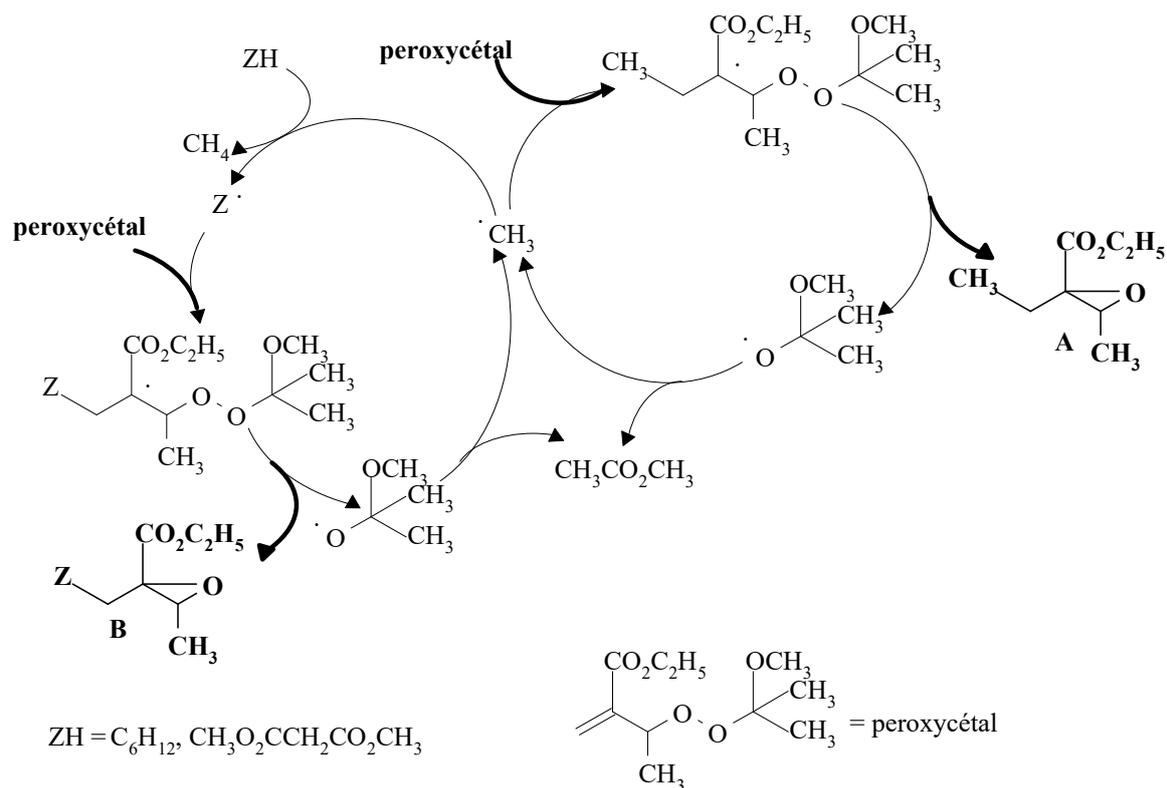


Maillard et coll.⁽¹⁶⁾ ont montré que la β -scission des radicaux oxydes est beaucoup plus rapide que l'arrachement d'hydrogène au solvant même lorsque celui-ci est bon donneur d'hydrogène.

La décomposition radicalaire du peroxyacétal issu de l'acétone effectuée dans des solvants bons donneurs d'hydrogène⁽²⁰⁾ ZH peut conduire à deux sortes d'époxydes :

-un époxyde A issu de l'addition d'un radical méthyle sur le peroxyacétal insaturé

-un époxyde B issu de l'addition d'un radical Z, provenant lui même du solvant ZH, sur le peroxyacétal insaturé.

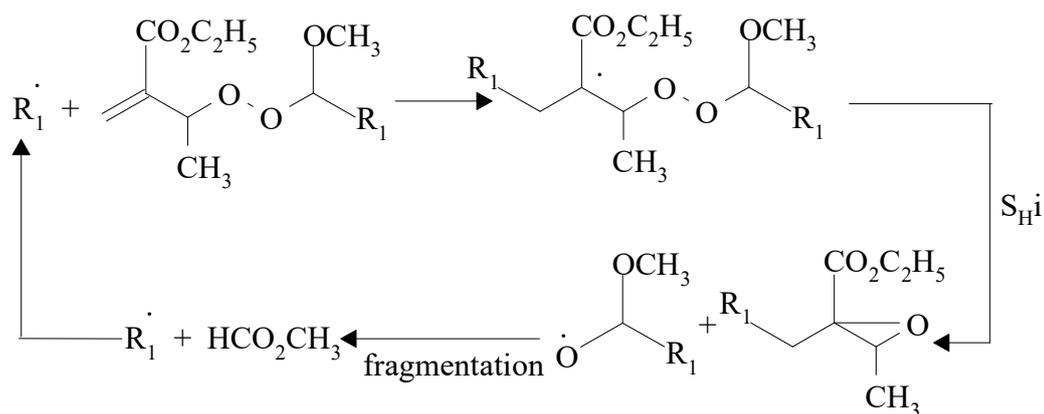


Même avec une dilution très importante du peroxyacétal dans le solvant ZH il n'a pas été possible d'obtenir sélectivement l'époxyde B (tableau III-5).

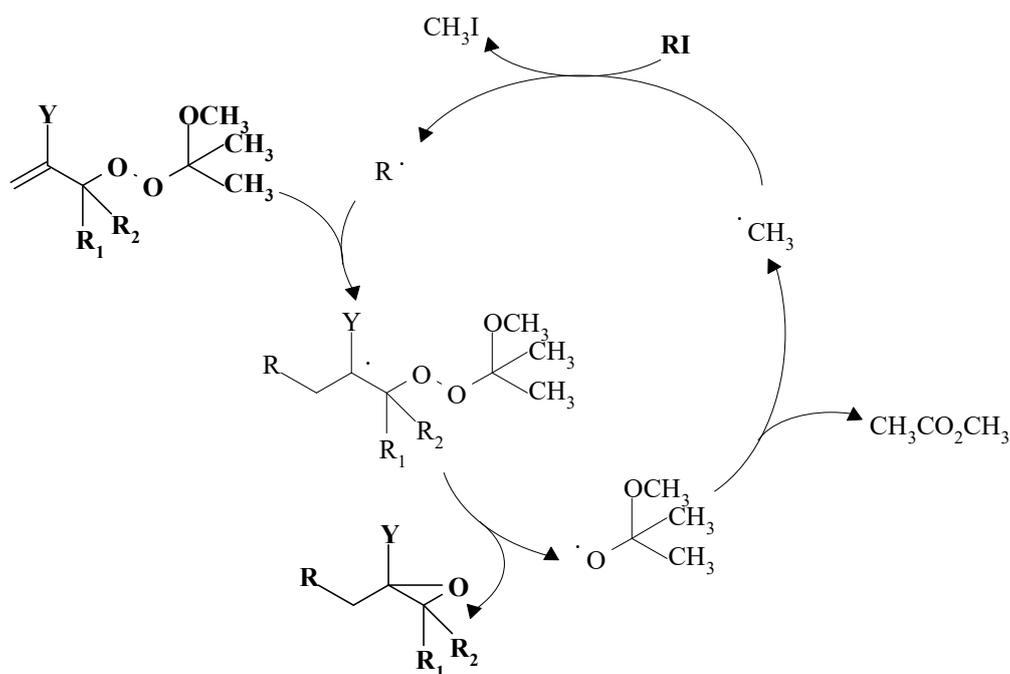
Rapport cyclohexane / peroxyacétal	20	50	100	200
<p>A</p>	77%	62%	48%	35%
<p>B</p>	16%	35%	52%	65%

Tableau III-5. Décomposition radicalaire du 2-[1-(1-méthoxy-1-méthyléthylperoxy)-éthyl]propénoate d'éthyle dans le cyclohexane

Maillard et coll.⁽⁷⁾ ont valorisé cette réaction en développant la synthèse d'époxydes dans des solvants non donneurs d'hydrogène par la réaction suivante :



Par la suite, Maillard et coll.⁽²¹⁾ ont montré qu'il était possible de préparer des époxydes par décomposition induite de peroxyacétals insaturés de l'acétone en créant sélectivement les radicaux $R\cdot$ par arrachement d'un atome d'iode au dérivé RI par les radicaux méthyle :



Les études ont été effectuées avec les composés suivants :



$RI = n-C_8H_{17}I$ (Rdt = 20 %) ; $C_6H_{11}I$ (Rdt = 50 %) ; $(CH_3)_3CI$ (Rdt = 75 %) ; $ICH_2CO_2CH_3$ (Rdt = 72 %) ; $CH_3CHICO_2CH_3$ (Rdt = 77 %) ; ICH_2COCH_3 (Rdt = 53 %) ; ICH_2CN (Rdt = 69 %) ; ICH_2Cl (Rdt = 66 %) ; CH_2I_2 (Rdt = 51 %).



RI = I(CF₂)₅CF₃ (Rdt = 68 %) ; ICH₂CF₃ (Rdt = 30 %) ; ICH₂CO₂CH₃ (Rdt = 92 %) ; ICH₂CN (Rdt = 82 %).

Remarque :

A coté de l'époxyde attendu, on identifie dans certains cas l'époxyde issu de l'addition du radical méthyle au peroxyacétal insaturé.

4. Conclusion

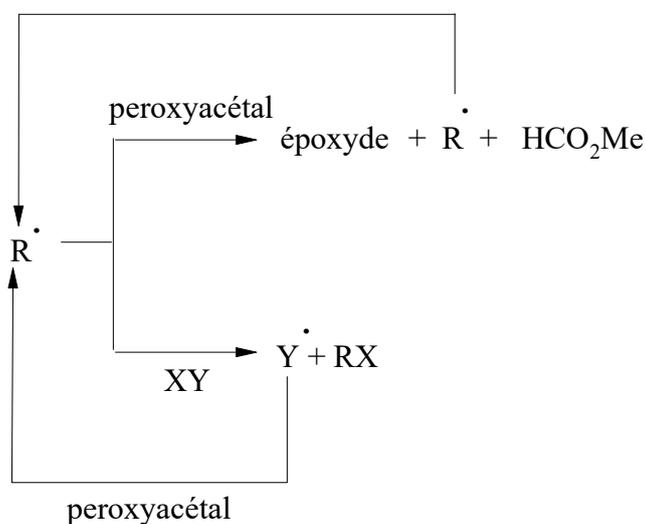
Si la décomposition spontanée des peroxyacétals conduit bien à la formation de radicaux RCHOMeO· évoluant rapidement par β-élimination pour conduire à un radical alkyle R·, l'efficacité de telles réactions est aléatoire en raison des réactions radicaux-radicaux dans la cage de solvant.

La décomposition induite des peroxyacétals insaturés permet par contre d'engendrer les radicaux RCHOMeO· qui se transforment totalement en radicaux alkyles R·. C'est donc cette voie qu'il faudra utiliser pour espérer avoir une transformation fonctionnelle d'aldéhydes en dérivés RX.

Chapitre 2

**ETUDE DES DECOMPOSITIONS HOMOLYTIQUES
INDUITES DE PEROXYACETALS INSATURES EN VUE DE
TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES D'ALDEHYDES**

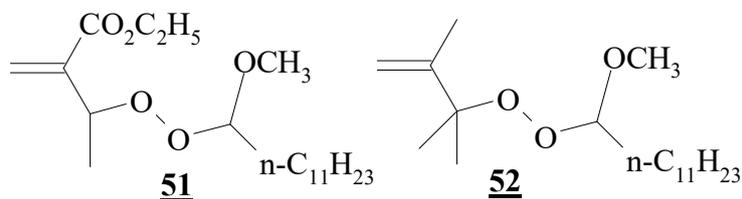
Les peroxyacétals insaturés sont de bonnes sources de radicaux alkyle lors de leur décomposition induite. Si la réaction est effectuée en présence d'un composé XY, les radicaux alkyle ainsi engendrés peuvent soit s'additionner à la double liaison du peroxyacétal pour former un époxyde, soit réagir sur XY en donnant un dérivé RX et un radical Y \cdot . Dans ce dernier cas, il faudra que le radical Y \cdot puisse provoquer la décomposition induite du peroxyacétal et ainsi reformer R \cdot , pour avoir une réaction en chaîne.



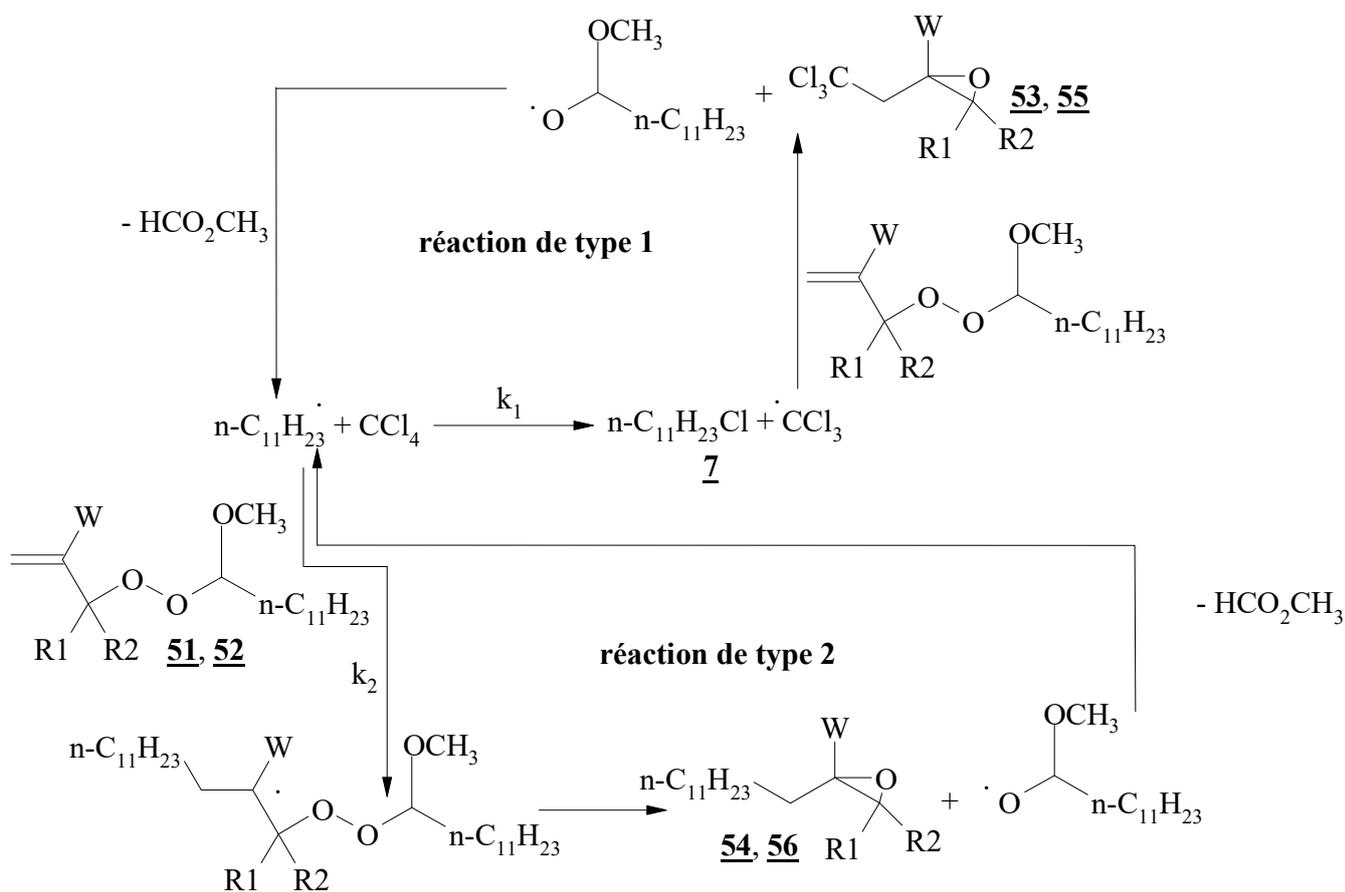
L'objectif de ce chapitre est donc de mettre au point les conditions de réaction afin de favoriser la réaction des radicaux alkyle sur un agent de transfert. La mise au point sera effectuée en utilisant le tétrachlorométhane comme solvant.

1. Conditions de réaction

Les exemples choisis concernent les décompositions induites des peroxyacétals **51** et **52** dans le tétrachlorométhane afin de préparer le 1-chloroundécane **7** à partir du dodécanal **1**.



Les schémas décrits ci-dessous montrent quelles peuvent être les diverses réactions possibles du radical $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\cdot$:



51, 53, 54 W = CO₂C₂H₅, R1 = CH₃, R2 = H

52, 55, 56 W = CH₃, R1 = CH₃, R2 = CH₃

La première réaction fournit l'halogénoalcane **7** et l'époxyde **53** ou **55** alors que la seconde conduit à l'époxyde **54** ou **56**. Le rapport des vitesses de ces deux réactions est défini par la relation suivante :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1 [\text{CCl}_4]}{k_2 [\text{perox}]}$$

En prenant le tétrachlorométhane comme solvant et en considérant sa variation de concentration minimale au cours de la réaction, l'expression devient :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{K}{[\text{perox}]} \text{ avec } K = \text{cte à T donnée .}$$

Ainsi, la réaction 2 est défavorisée par rapport à la réaction 1 par la dilution du peroxyacétal insaturé.

1.1. Rapports molaires des réactifs et nature de la double liaison du peroxyacétal insaturé

La décomposition induite des deux peroxyacétals, amorcée par le peroxyde de benzoyle à 80°C, en solution dans le tétrachlorométhane a donc été étudiée en utilisant divers rapports molaires $[\text{CCl}_4] / [\text{peroxyacétal}]$. Les dosages des produits principaux issus du radical n-undécyle sont rassemblés dans les tableaux III-6 et III-7.

Rapport molaire $\text{CCl}_4 / \mathbf{51}^{*1}$	$[\mathbf{51}]$ (mol.l ⁻¹)	7 Rendement*2 (%)	54 Rendement*2 (%)
5	2,1	25	46
10	0,99	34	36
20	0,52	41	27
50	0,21	50	14

*1 Conditions : 80°C / 12 heures. Rapport molaire **51** / CCl_4 / peroxyde de benzoyle : 1 / x / 0,1. *2Rendement déterminé par CPG par rapport à l'aldéhyde de départ.

Tableau III-6. Décomposition induite du peroxyacétal **51** dans le tétrachlorométhane à différentes concentrations

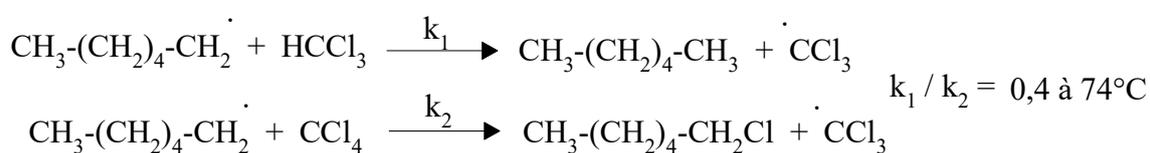
Rapport molaire CCl ₄ / <u>52</u> * ¹	[<u>52</u>] (mol.l ⁻¹)	<u>7</u> Rendement* ² (%)	<u>56</u> Rendement* ² (%)
5	2,1	72	0
10	0,99	62	0
20	0,52	60	0

*¹ Conditions : 80°C / 12 heures. Rapport molaire 52 / CCl₄ / peroxyde de benzoyle : 1 / x / 0,1. *²Rendement déterminé par CPG par rapport à l'aldéhyde de départ.

Tableau III-7. Décomposition induite du peroxyacétal 52 dans le tétrachlorométhane à différentes concentrations

L'utilisation d'un hydroperoxyde non activé comme précurseur du peroxyacétal permet d'éviter, même avec de fortes concentrations en peroxyacétal, la formation parasite de l'époxyde résultant de l'addition du radical alkyle sur la double liaison, responsable de la chute de rendement en chloroalcane. Ces résultats vont dans le sens de la théorie des orbitales frontières⁽¹³⁾. Elle prévoit qu'un radical alkyle a tendance à mieux réagir avec une double liaison comportant un groupe W électroattracteur qu'avec une double liaison comportant un groupe W électrodonneur.

Ayant identifié un effet du rapport peroxyacétal / agent de transfert lors de l'étude réalisée avec le tétrachlorométhane (voir tableau III-7), nous avons voulu voir si l'effet était le même dans le cas du chloroforme (tableau III-8) dont l'hydrogène est arraché par un radical alkyle un peu moins vite qu'un atome de chlore au tétrachlorométhane⁽²²⁾.



Compte tenu de l'existence de décomposition induite de 51 par le radical R· nous n'avons réalisé cette étude que sur le composé 52.

Rapport molaire HCCl ₃ / <u>52</u> * ¹	Undécane Rendement* ² (%)
5	55
10	44
20	39
50	40

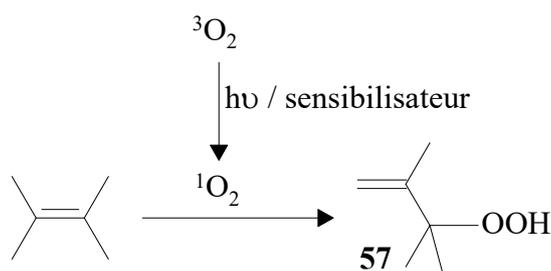
*¹ Conditions : 80°C / 12 heures. Rapport molaire 52 / HCCl₃ / peroxyde de benzoyle : 1 / x / 0,1. *² Rendement déterminé par CPG par rapport à l'aldéhyde de départ

Tableau III-8. Décomposition induite du peroxyacétal 52 dans le chloroforme à différentes concentrations

Les résultats rassemblés dans le tableau III-8 montrent que le rendement est maximal, soit 55%, avec un rapport peroxyacétal / chloroforme de 5 sans que l'on sache l'expliquer. Des essais n'ont pas été tentés avec des rapports molaires agent de transfert / peroxyacétal plus faibles car l'arrachement de l'hydrogène acétalique ou allylique pourrait alors intervenir.

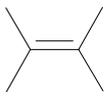
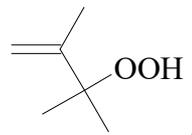
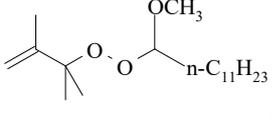
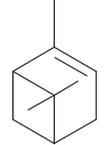
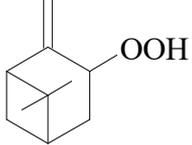
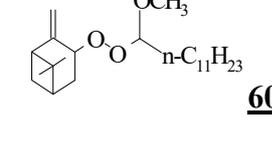
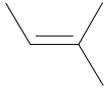
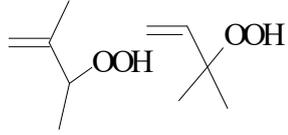
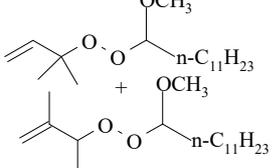
1.2. Choix de l'hydroperoxyde pour la synthèse des peroxyacétals insaturés

Plusieurs hydroperoxydes allyliques peuvent, a priori, être les précurseurs de peroxyacétals insaturés. En effet de tels composés sont facilement produits par photoxygénation d'alcènes selon le schéma suivant⁽²³⁾ :



Trois alcènes ont été utilisés pour préparer des hydroperoxydes allyliques possédant une double liaison terminale riche en électrons.

Le tableau III-9 rassemble les rendements en chlorure de n-undécyle 7, formé lors de la décomposition induite des divers peroxyacétals insaturés dans le tétrachlorométhane. Son analyse montre que la valeur la plus élevée est obtenue pour le peroxyacétal préparé à partir de l'hydroperoxyde 57 issu de la photoxygénation du 2,3-diméthylbut-2-ène.

Alcène de départ	Hydroperoxyde	Peroxyacétal	Rendement*
	 57	 52	72% n-C ₁₁ H ₂₃ Cl
	 58	 60	42% n-C ₁₁ H ₂₃ Cl
	 59	 61	62% n-C ₁₁ H ₂₃ Cl

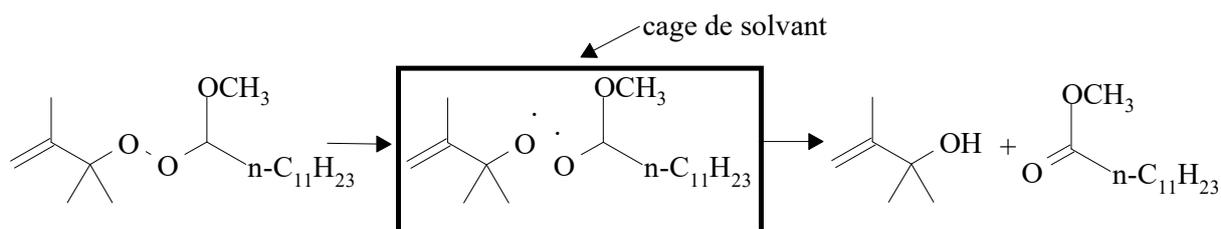
* Conditions : 80°C / 12 heures. Rapport molaire **52**, **60** ou **61** / CCl₄ / peroxyde de benzoyle : 1 / 5 / 0,1. Rendement déterminé par CPG par rapport à l'aldéhyde de départ.

Tableau III-9. Décomposition induite des peroxyacétals **52**, **60** et **61** dans CCl₄

L'obtention de rendements plus faibles avec les autres peroxyacétals insaturés peut avoir pour origine leur dégradation partielle par le processus résultant de l'élimination de dihydrogène⁽⁷⁾.

1.3. Choix de l'amorceur

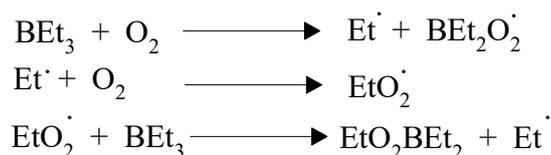
Lorsque le peroxyacétal **52** est chauffé dans le tétrachlorométhane à 80°C pendant 12 heures en l'absence d'amorceur, il se forme le 1-chloroundécane **7** avec un rendement de 23% et le dodécanoate de méthyle avec un rendement de 12%. Il a déjà été rapporté dans la littérature une décomposition spontanée de peroxyacétals⁽⁶⁾ qui explique la formation de dodécanoate de méthyle :



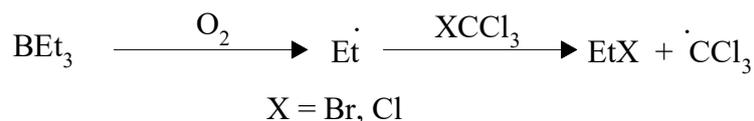
Le peroxyacétal a, dans ces conditions thermiques, deux modes de décomposition :

- induite qui conduit aux produits désirés
- spontanée qui est mise en évidence par la présence de dodécanoate de méthyle.

La décomposition spontanée des peroxyacétals est un phénomène connu mais généralement négligeable à 80°C⁽⁶⁾. Ce n'est apparemment pas le cas ici dans ces conditions expérimentales. Afin de limiter cette réaction, il serait donc souhaitable de travailler à une température plus basse. Les réactions radicalaires en chaîne sont souvent délicates à mettre en oeuvre dans de telles conditions car il faut trouver des amorceurs radicalaires capables de créer des radicaux à basse température. Les organoboranes⁽²⁴⁾ sont connus, depuis de nombreuses années, comme d'excellentes sources de radicaux libres. En effet, l'autoxydation du triéthylborane, par exemple, s'effectue par une réaction radicalaire en chaîne⁽²⁵⁾ se produisant à des températures pouvant aller jusqu'à -78°C dont les étapes essentielles sont⁽²⁶⁾ :

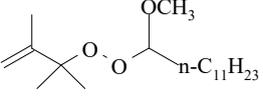


L'amorçage de la décomposition induite homolytique d'un peroxyacétal par le système triéthylborane / dioxygène pourrait donc être résumé par la séquence :



Dans le cas de **52**, ce sont en effet les radicaux trichlorométhyle qui devraient amorcer la réaction en chaîne car les radicaux éthyle réagissent plus vite sur XCCl₃ que sur la double liaison carbone-carbone non activée du peroxyacétal.

Le résultat de la décomposition induite de **52** amenée par le couple BEt₃ / O₂ est reporté dans le tableau III-10.

Peroxyacétal	Produit de réaction* ¹	Rendement* ¹
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O-O-CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 52	n-C ₁₁ H ₂₃ Cl	86%* ² 72%* ³

*¹ Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ *² Conditions : BEt₃ / O₂ / T.A. Rapport molaire **52** / CCl₄: 1 / 5. *³ Conditions : 80°C / 12 h. Rapport molaire : dodécanal **1** / Bz₂O₂ / CCl₄ : 1 / 0,1 / 10.

Tableau III-10. *Obtention de chloroalcanes à partir de la décomposition induite du peroxyacétal **52** dans le tétrachlorométhane*

L'amorçage de la réaction à l'aide du système triéthylborane / dioxygène à température ambiante donne de bien meilleurs résultats qu'à 80°C sans formation de dodécanoate de méthyle, car on évite ainsi la décomposition spontanée des peroxyacétals. Le triéthylborane est additionné au milieu réactionnel tant que le peroxyacétal n'a pas totalement disparu. Les quantités d'amorceur peuvent être importantes et atteindre jusqu'à un équivalent par rapport au peroxyacétal. Cet excès n'est pas gênant ici car les radicaux éthyles ainsi engendrés réagissent uniquement sur le tétrachlorométhane. L'amorçage des réactions dans le chloroforme s'est avéré très inefficace même en utilisant des quantités élevées de BEt₃ / O₂ (trois équivalents) puisque le peroxyacétal n'est pas totalement consommé. Ceci montre qu'un tel type d'amorçage n'est vraiment utilisable que lorsque la réaction radicalaire est en chaîne longue.

2. Conclusion

Les peroxyacétals synthétisés à partir de l'aldéhyde RCHO et du 2-hydroperoxy-2,3-diméthylbut-3-ène **57** subissent une décomposition homolytique induite dans le tétrachlorométhane pour donner majoritairement le dérivé d'halogénodécarbonylation (avec un rapport molaire tétrachlorométhane / peroxyacétal de l'ordre de 5). La décomposition spontanée du peroxyacétal peut intervenir à 80°C. En opérant à température ambiante, avec BEt₃ / O₂ comme système d'amorçage, elle est quasiment éliminée.

Deux types de conditions générales de réaction qui seront utilisées dans la suite de ce travail peuvent donc être définis :

Conditions A Solvant / peroxyacétal = 5 / 1.

Agent de transfert / peroxyacétal ≥ 1.

Température ambiante / BEt_3 / O_2 . amorceur additionné jusqu'à consommation complète du peroxyacétal.

Conditions B Solvant / peroxyacétal = 5 / 1.

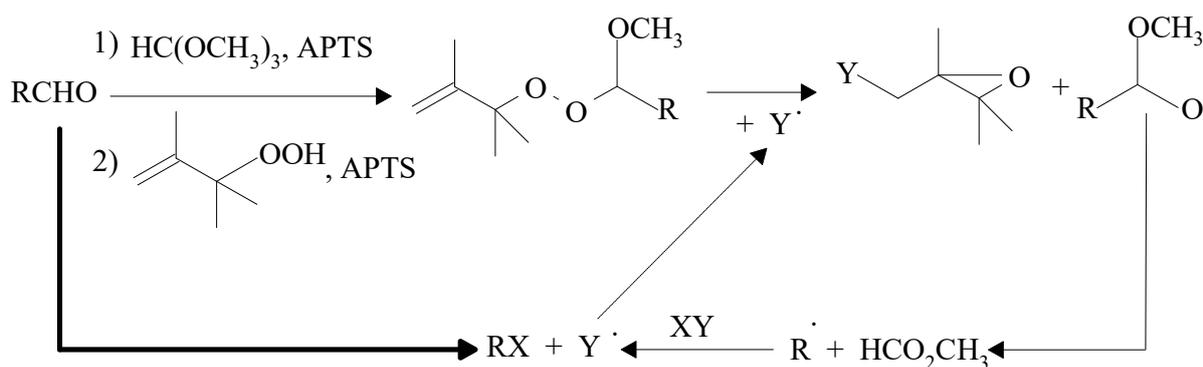
Agent de transfert / peroxyacétal \geq 1.

80°C / peroxyde de benzoyle ou AIBN (peroxyde de benzoyle ou AIBN / peroxyacétal = 0,1) pendant 12 heures.

Chapitre 3

**TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES $RCHO \rightarrow RX$ PAR
 DECOMPOSITIONS INDUITES DE PEROXYACETALS
 INSATURES**

Ayant défini précédemment les conditions optimales de décompositions induites de peroxyacétals insaturés, nous allons dans ce chapitre appliquer ces réactions à la transformation fonctionnelle $RCHO \rightarrow RX$ via le mécanisme suivant :

1. $RCHO \rightarrow RCl$

Les peroxyacétals insaturés réagissent sur le tétrachlorométhane pour donner des chloroalcane. Les résultats sont reportés dans le tableau III-11.

RCHO	X-Y	RCl rendement (%)*
$n-C_{11}H_{23}CHO$	$Cl-CCl_3$	86 <u>7</u>
$n-C_9H_{19} \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CHO \end{array}$	$Cl-CCl_3$	75 <u>22</u>

* Conditions : $B(Et)_3 / O_2 / T.A.$ Rapport molaire 52 ou 62 / CCl_4 : 1 / 5. Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ.

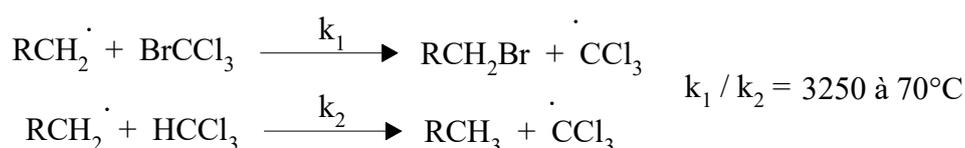
Tableau III-11. Transformation fonctionnelle $RCHO \rightarrow RCl$

Nous voyons qu'avec les aldéhydes RCHO dont R est primaire ou secondaire les rendements des transformations RCHO→RCl sont bons, sans aucune optimisation poussée des conditions.

2. RCHO→RBr

La décomposition du peroxyacétal **52** a été étudiée à température ambiante (conditions A) dans un mélange de bromotrichlorométhane et de chloroforme afin de réaliser la transformation RCHO→RBr.

Le bromotrichlorométhane est utilisé dilué dans du chloroforme car la vitesse d'arrachement de l'hydrogène du chloroforme par un radical alkyle est négligeable par rapport à la vitesse d'arrachement du brome du bromotrichlorométhane par le même radical à concentrations voisines^(22, 27).



Le rendement en 1-bromoundécane **36** est maximal, pour un rapport peroxyacétal / bromotrichlorométhane / chloroforme de 1 / 1,1 / 5, soit 75% par rapport à l'aldéhyde mis en jeu au départ. Cette transformation RCHO→RBr a aussi été réalisée dans les mêmes conditions à partir de l'aldéhyde RCHO dont R est secondaire (tableau III-12).

RCHO	X-Y	RBr rendement (%)*
n-C ₁₁ H ₂₃ CHO	Br-CCl₃	75 <u>36</u>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{n-C}_9\text{H}_{19}-\text{C}-\text{CHO} \end{array}$	Br-CCl₃	75 <u>37</u>

* Conditions : B(Et)₃ / O₂ / T.A. Rapport molaire **52** ou **62** / BrCCl₃ / HCCl₃ : 1 / 1,1 / 5. Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ

Tableau III-12. Transformation fonctionnelle RCHO→RBr

3. RCHO→RI

Le triiodométhane est connu pour son transfert d'iode potentiel⁽²⁸⁾. La décomposition du peroxyacétal **52** a été étudiée en sa présence à 80°C. Avec des rapports molaires **52** / HCl₃ / HCCl₃ / peroxyde de benzoyle de 1 / 1 / 5 / 0,1 le 1-iodoundécane **63** a été obtenu avec un rendement de 29% par rapport à l'aldéhyde. La réaction n'a pu être effectuée à température ambiante en raison de la non solubilité du triiodométhane dans le chloroforme.

Le trichloriodométhane n'étant pas facilement accessible et le triiodométhane inefficace, un autre agent d'iodation a donc du être recherché. Maillard et coll.⁽²¹⁾ ont montré que les radicaux méthyle étaient capables d'arracher l'atome d'iode à l'iodoacétate de méthyle lors de la décomposition radicalaire du peroxyacétal dérivé de la propanone et de **57**. Le couple iodoacétate de méthyle / peroxyacétal a donc été étudié en vue d'obtenir des iodoalcanes.

Les peroxyacétals dérivés d'aldéhydes linéaires ou α-substitués permettent d'obtenir, lors de leur décomposition radicalaire à température ambiante, les iodoalcanes correspondants avec des rendements voisins de 75% (tableau III-13).

RCHO	X-Y	RI rendement (%)*
n-C ₁₁ H ₂₃ CHO	I-CH ₂ CO ₂ CH ₃	75 63
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{n-C}_9\text{H}_{19}-\text{C}-\text{CHO} \end{array}$	I-CH ₂ CO ₂ CH ₃	75 64

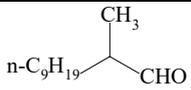
* Conditions : B(Et)₃ / O₂ / T.A. Rapport molaire **52** ou **62** / ICH₂CO₂CH₃ / C₆H₁₂ : 1 / 1,1 / 5. Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ

Tableau III-13. Transformation fonctionnelle RCHO→RI

4. RCHO→RH

Les peroxyacétals réagissent avec le chloroforme à 80°C avec des rendements moyens (p 124). A température ambiante, l'efficacité de l'amorçage par le triéthylborane en présence de dioxygène est faible, avec une consommation incomplète du peroxyacétal lors de la réaction. Un autre agent de transfert a été utilisé : le dodécane-thiol. La décarbonylation réductrice des aldéhydes s'est avérée efficace par un chauffage à température élevée de l'aldéhyde en présence d'un thiol⁽²⁹⁾ (voir tableau II-5). Nous avons voulu tester cette réaction

via la décomposition induite de peroxyacétals insaturés à température ambiante car dans ce cas cela reviendrait à réaliser une décarbonylation dans des conditions très douces.

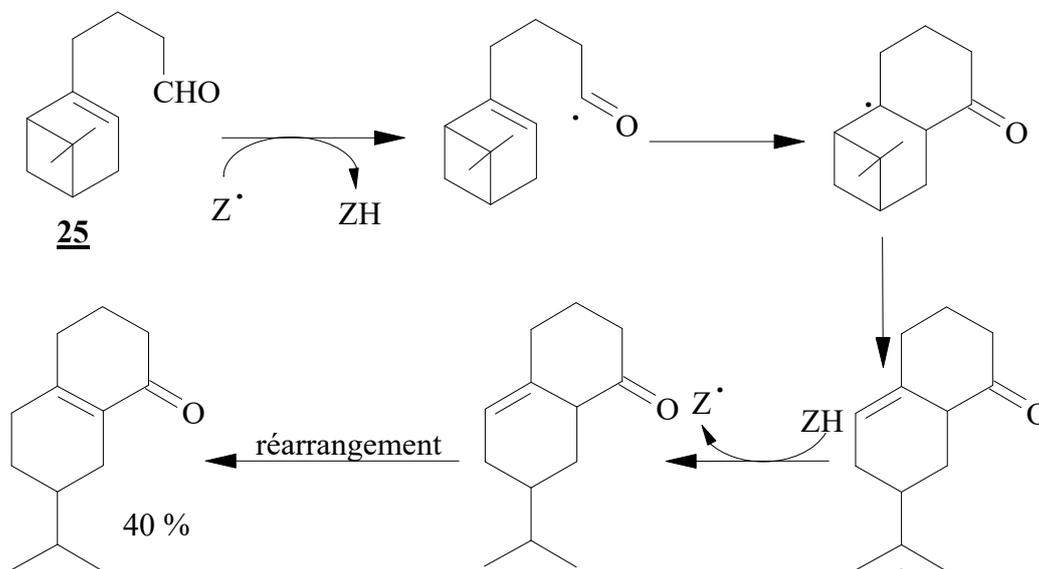
RCHO	Y-X	RH rendement (%)*
$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{CHO}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S-H}$	76 <u>39</u>
	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S-H}$	75 <u>39</u>

* Conditions : $\text{BEt}_3 / \text{O}_2 / \text{T.A.}$ Rapport molaire 52 ou 62 / $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH} / \text{C}_6\text{H}_{12} : 1 / 1,1 / 5$. Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ

Tableau III-14. Transformation fonctionnelle $RCHO \rightarrow RH$.

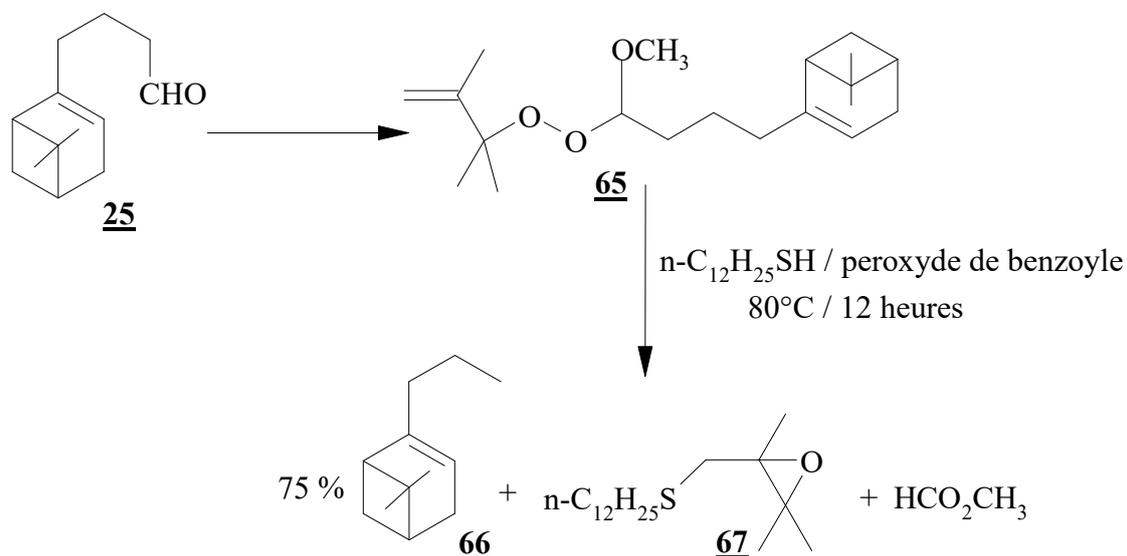
Remarque :

Montheard et coll.⁽³⁰⁾ ont étudié la réaction du 7,7-diméthyl-2-(3-formylpropyl)bicyclo[3.1.1]hept-2-ène 25 en présence de peroxyde de ditertiobutyle dans du cyclohexane à 135°C.



Les aldéhydes possédant une double liaison carbone-carbone en position favorable ont tendance à se cycliser lorsqu'ils réagissent de façon radicalaire⁽³¹⁾. Le radical acyle réagit sur la double liaison carbone-carbone pour donner une cyclanone.

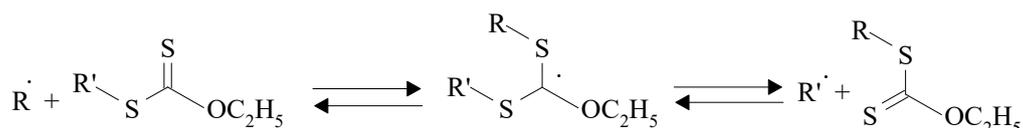
Le peroxyacétal préparé à partir du 7,7-diméthyl-2-(3-formylpropyl)bicyclo [3.1.1]hept-2-ène **65** et de l'hydroperoxyde **57** a été synthétisé et on l'a fait réagir avec du dodécane-thiol dans du cyclohexane à 80°C en présence de peroxyde de benzoyle. En effet, l'amorçage par le système triéthylborane / dioxygène s'était avéré inefficace.



On obtient dans ce cas le 7,7-diméthyl-2-propylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène **66** qui n'est pas accessible directement à partir de l'aldéhyde car Monthead et coll.⁽³⁰⁾ ont montré que le radical acyle formé à 135°C (conditions thermiques de décarbonylation voisines de celles proposées par Berman⁽²⁹⁾) réagit sur la double liaison carbone-carbone pour donner une cyclanone.

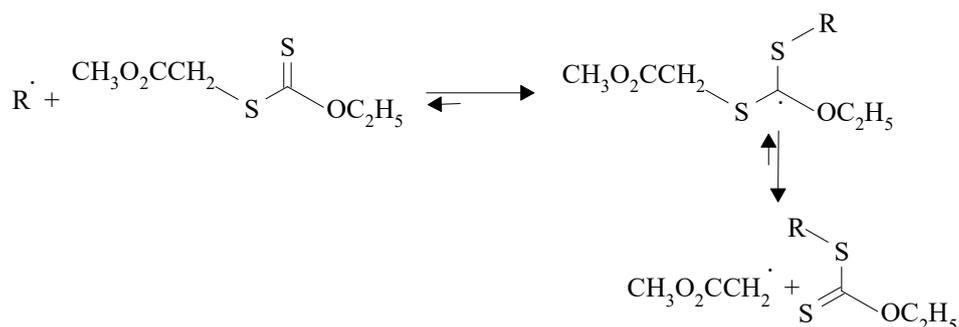
5. $RCHO \rightarrow RSC(=S)OC_2H_5$

Les xanthates⁽³²⁾ sont connus dans la littérature pour réagir facilement par voie radicalaire avec les radicaux alkyle :



Afin de réaliser la réaction de décomposition induite de peroxyacétals insaturés, en vue de la fonctionnalisation décarbonylante d'aldéhydes, un xanthate spécifique a été

synthétisé. Ce xanthate, par réaction avec le radical alkyle, doit donner naissance à un radical R' capable de relancer la réaction en chaîne en s'additionnant facilement à la double liaison non activée du peroxyacétal. Dans le cas de l'iodation par l'iodoacétate de méthyle, une addition efficace du radical méthoxycarbonylméthyle à la double liaison du peroxyacétal insaturé a été mise en évidence. Ceci nous a amenés à synthétiser le xanthate **68** devant conduire à la libération d'un tel radical par la réaction en chaîne. La réaction $R\cdot + XY \rightarrow RX + Y\cdot$, dans le schéma page 131 est remplacée par :



En fait, cette réaction peut être équilibrée. L'équilibre dépend de la stabilité relative des radicaux R· et R'. Ainsi le radical $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\cdot$ sera engendré par l'addition du radical R· sur **68** si sa stabilité est beaucoup plus importante que le radical attaquant. Ces équilibres montrent les limites de cette transformation. En effet les radicaux R· beaucoup plus stables que $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\cdot$ ne pourront réaliser un mécanisme en chaîne efficace. Il importera alors de définir un nouveau xanthate capable de libérer sélectivement le radical Y· devant attaquer la double liaison du peroxyacétal insaturé.

RCHO	YX	RSC(=S)OC ₂ H ₅ rendement (%)*
$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{CHO}$	$\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{SC}(=\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$	75 69
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	$\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{SC}(=\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$	75 70

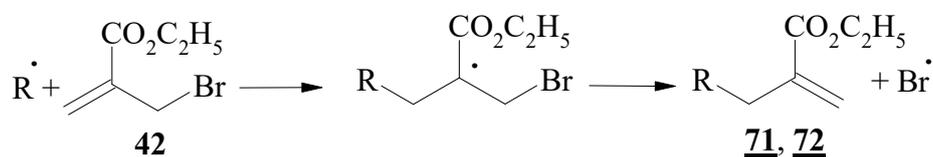
* Conditions : $\text{BEt}_3 / \text{O}_2 / \text{T.A.}$ Rapport molaire **52** ou **62** / $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{SC}=\text{SOC}_2\text{H}_5 / \text{C}_6\text{H}_{12} : 1 / 1,1 / 5$. Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ

Tableau III-15. Transformation fonctionnelle $\text{RCHO} \rightarrow \text{RSC}(=\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$

Cette transformation permet d'obtenir un nouveau xanthate **69** ou **70** avec un bon rendement (tableau III-15).

6. RCHO → RCH₂-C(=CH₂)CO₂C₂H₅

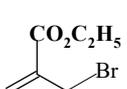
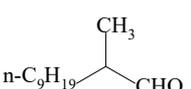
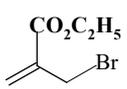
L'addition de radicaux halogènes aux doubles liaisons non activées a été rapportée dans la littérature⁽³³⁾. Nous avons envisagé de réaliser une 2-éthoxycarbonylpropénylation décarbonylante des aldéhydes par l'intermédiaire du 2-bromométhylpropénoate d'éthyle **42**. Cette transformation fonctionnelle se fait par l'incorporation dans le schéma de décomposition induite du peroxyacétal (p 131) de la séquence suivante :



en lieu et place de :



Le système triéthylborane-dioxygène s'étant avéré inefficace, l'AIBN a été utilisé comme amorceur à 80°C. Les résultats sont reportés dans le tableau III-16 :

RCHO	XY	RCH ₂ C(=CH ₂)CO ₂ C ₂ H ₅ rendement (%)*
n-C ₁₁ H ₂₃ CHO		60 71
		60 72

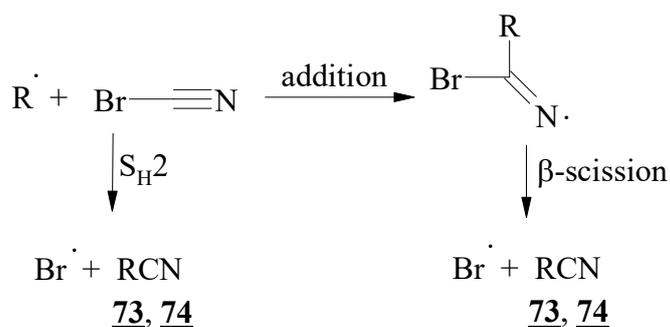
* Conditions : AIBN / 80°C / 12 h / C₆H₁₂ Rapport molaire **52** ou **62** / **42** / C₆H₁₂ / AIBN : 1 / 1,2 / 6 / 0,12. Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ

Tableau III-16. Transformation fonctionnelle RCHO → RCH₂-C(=CH₂)CO₂C₂H₅

Le remplacement du 2-bromométhylpropénoate d'éthyle par le 2-bromométhylbut-2-énoate d'éthyle, conduit à de mauvais résultats en raison d'une plus grande difficulté des radicaux alkyle à s'additionner à une double liaison encombrée. Cela nous permet de confirmer le mécanisme proposé plus haut aux dépens d'une substitution homolytique bimoléculaire.

7. RCHO→RCN

Le bromure de cyanogène a paru un substrat intéressant car il pouvait présenter la particularité de pouvoir réagir avec un radical alkyle pour donner un nitrile et un radical Br capable de s'additionner à la double liaison du peroxyacétal⁽³³⁾. Cette transformation fonctionnelle se fait par l'incorporation dans le schéma de décomposition induite du peroxyacétal (p 131) d'une des deux séquences suivantes :



en lieu et place de :



La décomposition du peracétate de tertio-butyle à 110°C a servi d'amorçage à la réaction, le système BEt₃ / O₂ à température ambiante et le peroxyde de benzoyle à 80°C s'étant avérés inefficaces.

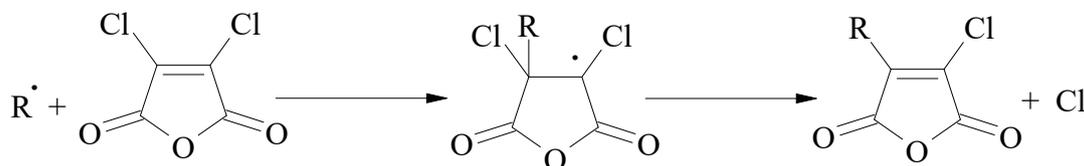
RCHO	YX	RCN rendement (%)*
n-C ₁₁ H ₂₃ CHO	BrCN	78 <u>73</u>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{n-C}_9\text{H}_{19}-\text{C}-\text{CHO} \end{array} $	BrCN	75 <u>74</u>

* Conditions : Peracétate de tertio-butyle / 110°C / 12 h / C₆H₁₂ Rapport molaire 52 ou 62 / BrCN / C₆H₁₂ / amorceur : 1 / 1,8 / 5 / 0,12. Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ

Tableau III-17. Transformation fonctionnelle RCHO→RCN

8. RCHO → RR'C=CCIR''

Les radicaux alkyle réagissent sur l'anhydride dichloromaléique **44** pour donner un anhydride chloromaléique alkylé⁽³⁴⁾.



Les peroxyacétals insaturés étant des générateurs de radicaux alkyle, nous les avons fait réagir en présence d'anhydride dichloromaléique **44**. Le radical Cl· ainsi libéré doit être capable de s'additionner à la double liaison du peroxyacétal insaturé⁽³³⁾. C'est ce qui a été observé (tableau III-18) à 110°C en présence de peracétate de tertio-butyle.

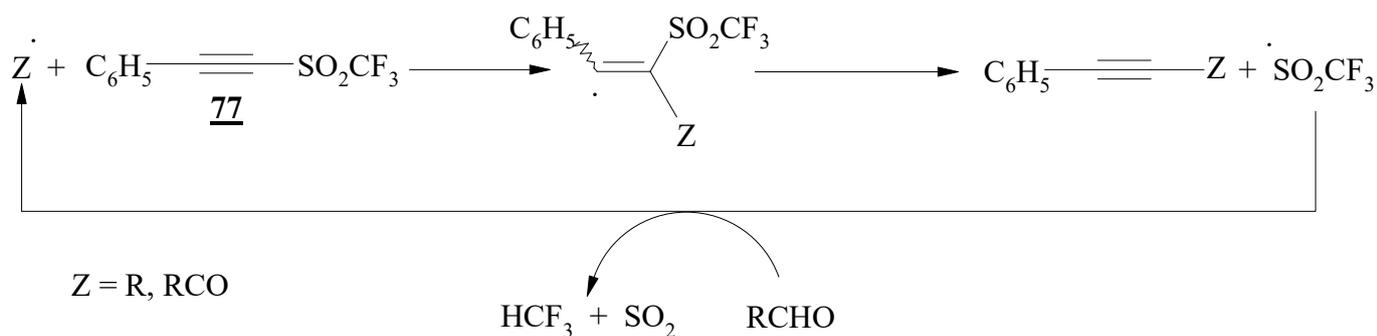
RCHO	XY	Rendement (%)* RR'C=CCIR''
n-C ₁₁ H ₂₃ CHO	 44	50 <u>75</u>
 n-C ₉ H ₁₉ CH(CH ₃)CHO	 44	50 <u>76</u>

* Conditions : Peracétate de tertio-butyle / 110°C / 12 h / C₆H₆. Rapport molaire **52** ou **62** / **44** / C₆H₆ / amorceur : 1 / 1,1 / 5 / 0,1. Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ

Tableau III-18. Transformation fonctionnelle RCHO → RR'C=CCIR''

9. RCHO → RC≡CC₆H₅

Les aldéhydes réagissent par voie radicalaire sur le phényltrifluorométhylsulfonylethyne **77** pour donner un mélange de produits issus de la réaction des radicaux alkyle ou acyle⁽³⁵⁾.



Le passage par l'intermédiaire des peroxyacétals insaturés devait permettre d'obtenir sélectivement le produit d'addition du radical alkyle, tout en produisant le radical trifluorométhylsulfonyle ou trifluorométhyle pouvant s'additionner sur l'insaturation du peroxyacétal. C'est ce qui a été observé (tableau III-19) à 110°C en présence de peracétate de tertio-butyle.

RCHO	XY	RC≡CC ₆ H ₅ rendement (%)*
n-C ₁₁ H ₂₃ CHO	CF ₃ SO ₂ C≡CC ₆ H ₅ <u>77</u>	40 <u>78</u>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{n-C}_9\text{H}_{19}-\text{C}-\text{CHO} \end{array} $	CF ₃ SO ₂ C≡CC ₆ H ₅ <u>77</u>	55 <u>79</u>

* Conditions : AIBN / 80°C / 12 h / CH₃CN. Rapport molaire 52 ou 62 / 77 / CH₃CN / amorceur : 1 / 1,1 / 5 / 0,2. Rendement en produit isolé par rapport à l'aldéhyde de départ

Tableau III-19. Transformation fonctionnelle $RCHO \rightarrow RC\equiv CC_6H_5$

10. Conclusion

La décomposition radicalaire de peroxyacétals insaturés permet d'accéder à de nouvelles transformations fonctionnelles $RCHO \rightarrow RX$. Nous avons vu au travers de nombreux exemples que cette transformation était quasi générale.

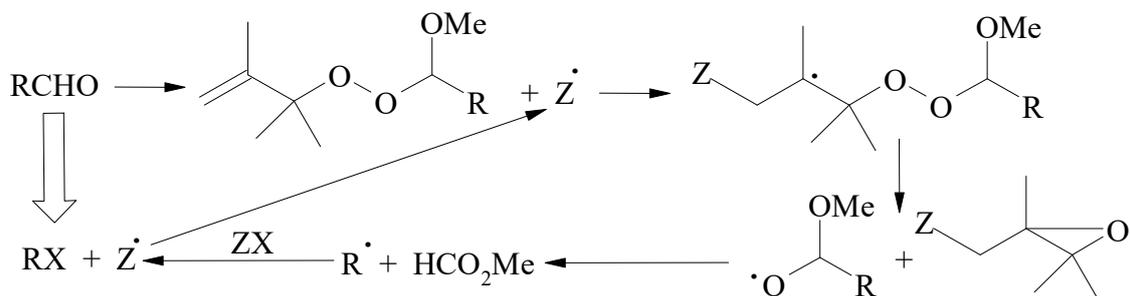
La synthèse des peroxyacétals demeure néanmoins une des limitations de cette transformation. En effet, les peroxyacétals sont difficilement synthétisables à partir d'aldéhydes encombrés.

CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE

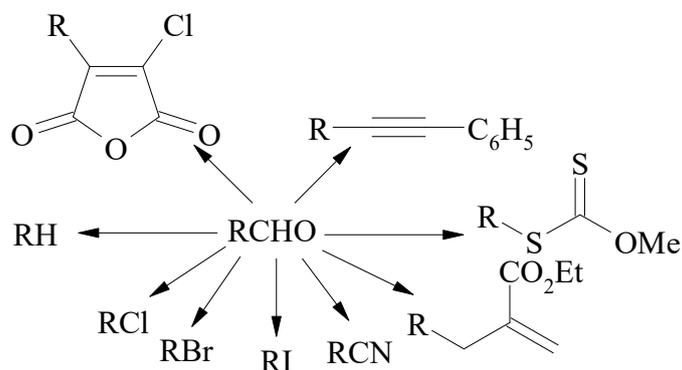
Au cours de cette troisième partie, nous avons vu que la décomposition induite de peroxyacétals insaturés, amorcée soit par le système $\text{BEt}_3 / \text{O}_2$ à température ambiante, soit par l'homolyse de peroxyde de benzoyle ou d'AIBN à 80°C ou de peracétate de tertio-butyle à 110°C , est une voie intéressante de production de radicaux α -alcoxyalcoyle. Ces derniers donnent par une réaction rapide des radicaux alkyle $\text{R}\cdot$, correspondant à la déhydrogénodécarbonylation formelle de l'aldéhyde RCHO précurseur du peroxyacétal. Leurs réactions sur des composés XY judicieusement choisis conduisent aux composés RX .

Une étude préliminaire nous a permis d'établir qu'il fallait que la double liaison carbone-carbone du peroxyacétal soit non activée pour éviter l'addition du radical alkyle sur cette même double liaison.

Ainsi la séquence suivante permet de réaliser la transformation fonctionnelle de l'aldéhyde RCHO en dérivé RX avec des rendements compris entre 40 et 86 % :



Les divers composés RX formés à partir des aldéhydes sont les suivants :



PARTIE EXPERIMENTALE

1. Synthèse d'hydroperoxydes

Les hydroperoxydes allyliques ont été obtenus par réaction de l'oxygène singulet sur l'alcène correspondant selon un protocole similaire à celui décrit par Adam et Griesbeck^(23, 36). Une solution de 0,1 mole d'alcène et d'environ 20 à 30 mg de tétraphénylporphyrine dans 120 ml de tétrachlorométhane est maintenu à -15°C par un système de réfrigération. Un courant de dioxygène traverse le mélange irradié par une lampe à vapeur de sodium (SON / T 400 Watts PHILLIPS) dans une enceinte ventilée dont les parois sont recouvertes de miroirs. Après évaporation du solvant, la pureté de l'hydroperoxyde est vérifiée par dosage iodométrique⁽³⁷⁾ et le produit est utilisé sans autre forme de purification.

Le dosage iodométrique⁽³⁷⁾ constitue une méthode d'évaluation de la proportion "d'oxygène actif" présent dans une quantité donnée de composés peroxydiques. Par cette méthode, les hydroperoxydes étudiés sont réduits par l'iodure de potassium en présence d'acide acétique, l'iode formé étant dosé par une solution de thiosulfate de sodium. Le mode opératoire est le suivant :

Le composé peroxydique (de l'ordre de 0,05 g), pesé avec précision, est dissous dans 20 ml d'un mélange d'acide acétique et de chloroforme en proportion relative 3 / 2. On ajoute au mélange 2 ml d'une solution aqueuse saturée d'iodure de potassium fraîchement préparée. Celui-ci est alors placé à l'obscurité pendant 15 minutes. Après addition de 50 ml d'eau distillée, le mélange est dosé à l'aide d'une solution de Na₂S₂O₃ de concentration 0,1 N. L'indice de peroxyde mesuré est donné par la relation suivante :

$$I_e = N.V.1000 / m$$

avec N = normalité de la solution de Na₂S₂O₃ ; V = nombre de ml de Na₂S₂O₃ utilisés ;
m = masse de l'échantillon. L'indice de pureté théorique est :

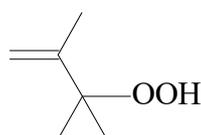
$$I_t = 2.10^6 / M$$

Avec M = masse molaire du composé.

La pureté correspond alors au rapport $100 \cdot (I_c / I_t)$.

2-Hydroperoxy-2,3-diméthylbut-3-ène 57

L'alcène utilisé est le 2,3-diméthylbut-2-ène.

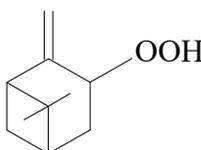


Rendement = 97 %. pureté = 98 %. Litt⁽³⁸⁾. Spectre RMN en accord avec la littérature.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 8,5 s*, 1 H [OOH] ; 4,9 s* et 4,8 s*, 2 H [CH₂=C] ; 2,3 s, 3 H [CH₃-C=C] ; 1,7 s, 6 H [CH₃].

3-Hydroperoxy-7,7-diméthyl-2-méthylènebicyclo[3.1.1]heptane 58

L'alcène utilisé est le β-pinène.

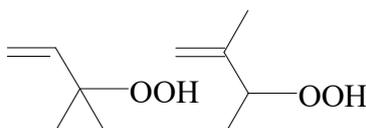


Rendement = 97 %. pureté = 98 %. Litt⁽³⁹⁾. Spectre RMN en accord avec la littérature.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 7,8 s*, 1 H [OOH] ; 4,9 - 4,7 m, 2 H [CH₂=C] ; 4,4 m, 1 H [CHOOH] ; 2,4 - 0,7 m, 12 H [autres CH, CH₂ et CH₃].

2-Hydroperoxy-2-méthylbut-3-ène et 2-hydroperoxy-3-méthylbut-3-ène 59

L'alcène utilisé est le 2-méthylbut-2-ène. Deux hydroperoxydes sont obtenus en mélange équimoléculaire.



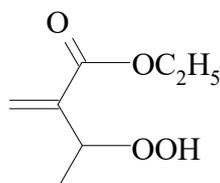
Rendement = 97 %. pureté = 98 %.

RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 8 s*, 2 H [OOH] ; 6,3 - 4,3 m, 6 H [$\text{CH}_2=\text{C}$] , [$\text{CH}_2=\text{CH}$] et [$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}-\text{OO}$] ; 1,7 s, 3 H [$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$] ; 1,27 s, 9 H [CH_3-C].

Ce produit a déjà été signalé dans la littérature⁽⁴⁰⁾.

2-(-1-Hydroperoxyéthyl)propénoate d'éthyle 80

L'alcène utilisé est le 2-méthylbut-2-énoate d'éthyle (tiglate d'éthyle).



Rendement = 99 %. pureté = 98 %. Litt⁽⁴¹⁾. Spectre RMN en accord avec la littérature.

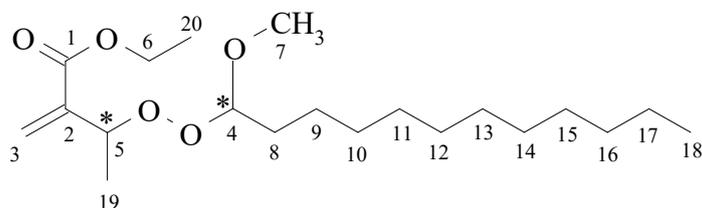
RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 9,15 s*, 1 H [OOH] ; 6,30 s* et 5,88 s*, 2 H [$\text{CH}_2=\text{C}$] ; 4,91 q (J = 6,5 Hz), 1 H [CH_3-CH] ; 4,17 q (J = 7,1 Hz), 2 H [$\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$] ; 1,27 d (J = 6,5 Hz), 3 H [CH_3-CH] ; 1,25 t (J=7,1 Hz), 3 H [$\text{CO}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$].

2. Synthèse de peroxyacétals

Toutes ces opérations sont réalisées derrière une plaque de protection en polycarbonate. On ajoute deux équivalents ($4 \cdot 10^{-2}$ mole) d'orthoformiate de triméthyle, goutte à goutte, à 0°C à un équivalent de composé carbonylé ($2 \cdot 10^{-2}$ mole) en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique. La formation de l'acétal intermédiaire est suivie par RMN. La réaction terminée, les produits légers et l'orthoformiate de triméthyle en excès sont évaporés sous pression réduite. Puis à -5°C , un équivalent d'hydroperoxyde ($2 \cdot 10^{-2}$ mole) est additionné au mélange réactionnel. Une fois l'addition terminée, le mélange est laissé revenir à température ambiante puis le méthanol formé au cours de la réaction est évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est repris avec 50 ml d'éther de pétrole. Un lavage à neutralité est alors effectué avec une solution de carbonate de potassium saturée puis avec de l'eau salée. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le peroxyacétal formé est utilisé sans purification.

La structure du produit ainsi isolé est toutefois contrôlée par RMN. Les microanalyses n'ont pas été effectuées à cause de la faible stabilité des peroxyacétals.

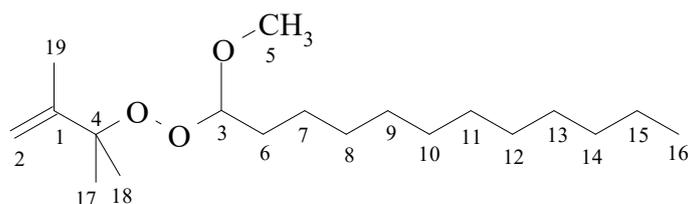
2-[1-(1-Méthoxydodécyl)peroxyéthyl]propénoate d'éthyle 51



Rendement = 80 %.

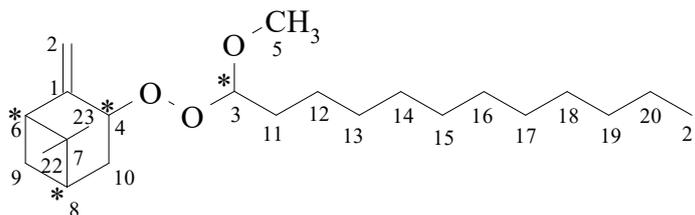
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 6,45 s* et 6,08 - 6 m, 2 H [$\text{CH}_2=\text{C}$] ; 5,13 q (J = 6,6 Hz), 1 H [CH_3-CH] ; *dia* 4,93 t (J = 7 Hz) et 4,87 t (J = 7 Hz), 1 H [$\text{OO}-\text{CH}-\text{OCH}_3$] ; 4,27 q (J = 7,1 Hz), 2 H [$\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$] ; 3,6 s, 3 H [OCH_3] ; 1,8 - 1,2 m, 26 H [autres CH_2 et CH_3] ; 1 t (J = 6,6 Hz), 3 H [$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 165,7 [C1] ; 140,8 [C2] ; 124,9 [C3] ; *dia* 107,7 et 107,6 [C4] ; *dia* 77,5 et 77,3 [C5] ; 60,4 [C6] ; *dia* 55,8 et 55,7 [C7] ; 31,7 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,2 ; 22,5 [C8 à C17] ; 24,6 ; 19,0 ; 18,7 ; 14,0 ; 13,9 [C18, C19, C20].

2,3-Diméthyl-2-(1-méthoxydodécyl)peroxybut-3-ène 52



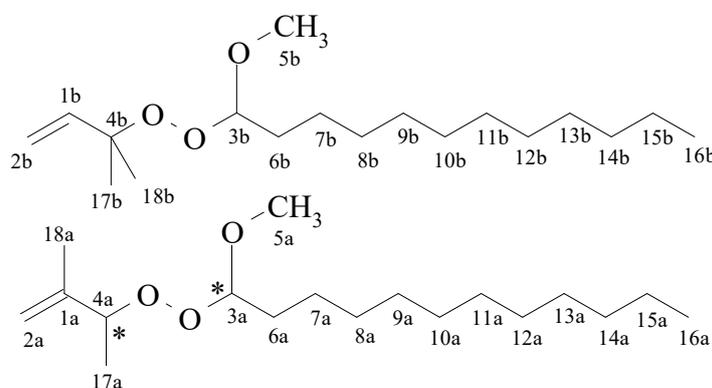
Rendement = 80 %.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 4,88 s* et 4,8 s*, 2 H [$\text{CH}_2=\text{C}$] ; 4,72 t (J = 6 Hz), 1 H [$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}-\text{OO}$] ; 3,4 s, 3 H [OCH_3] ; 1,76 s, 3 H [$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$] ; 1,6 - 1 m, 26 H [CH_2 et CH_3] ; 0,8 t (J = 6 Hz), 3 H [CH_3-CH_2]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 148,8 [C1] ; 111,1 [C2] ; 107,4 [C3] ; 83,2 [C4] ; 55,8 [C5] ; 31,9 ; 29,7 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 24,9 ; 22,7 ; 18,6 [C6 à C15] ; 24,5 ; 18,6 ; 14,1 [C16, C17, C18, C19].

3-(1-Méthoxydodécyl)peroxy-7,7-diméthyl-2-méthylènebicyclo[3.1.1]heptane 60

Rendement = 80 %.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 5,05 s* et 4,92 s*, 2 H [$\text{CH}_2=\text{C}$] ; 4,78 t ($J = 7$ Hz), 1 H [OO-CH-OCH_3] ; 4,74-4,6 m, 1 H [$\text{C}=\text{C-CH-OO}$] ; 3,48 s, 3 H [O-CH_3] ; 2,4 - 1,1 m, 32 H [autres CH , CH_2 et CH_3] ; 0,86 t ($J = 7$ Hz), 3 H [CH_2-CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : *dia* 148,4 et 148,3 [C1] ; 115,4 [C2] ; *dia* 107,7 et 107,6 [C3] ; 78,6 [C4] ; *dia* 56,5 et 56,1 [C5] ; *dia* 50,5 et 50,4 [C6] ; *dia* 40,8 et 40,7 [C7] ; 39,5 [C8] ; 32,3 ; 32,2 ; 31,9 ; 30,8 ; 30,7 ; 29,7 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 28,9 ; 27,9 ; 27,8 ; 24,9 ; 24,8 ; 22,7 [C9 à C20] ; 25,9 ; 22,0 ; 14,1 [C21, C22, C23].

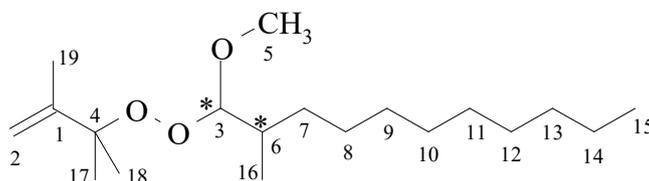
Mélange de 2-méthyl et de 3-méthyl-2-(1-méthoxydodécyl)peroxybut-3-ène 61

Rendement = 80 %. deux isomères (proportions 1/1).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 5,16 s*, 5,08 s*, 5,04 s*, 5 s*, 4 H [$\text{CH}_2=\text{C}$] ; [$\text{CH}_2=\text{CH}$] ; 4,92 - 4,8 m, 1 H [$\text{CH}_2=\text{CH}$] ; 4,68 t ($J = 5,8$ Hz), 2 H [OO-CH-OCH_3] ; 4,48 q ($J = 6,6$ Hz), 1 H [CH_3-CH] ; 3,4 s, 6 H [OCH_3] ; 1,72 s, 3 H [$\text{CH}_2=\text{C-CH}_3$] ; 1,6 - 1,1 m, 49 H [CH_2 et CH_3] ; 0,84 t ($J = 6$ Hz), 6 H [CH_2-CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : *dia* 145,5 et 145,2 [C1a] ; 142,7 [C1b] ; 113,6 [C2b] ; *dia* 112,5 et 112,2 [C2a] ; 107,6 ; 107,5 [C3a et C3b] ; *dia* 83,2 et 83,0 [C4a] ; 81,6 [C4b] ; 56,0 [C5b] ; *dia* 55,8 et 55,7 [C5a] ; 31,9 ; 29,7 ;

29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 25,7 ; 24,8 ; 22,7 [C6a à C15a et C6b à C15b] ; 24,5 ; 24,2 ; 17,5 ; 17,3 ; 17,0 ; 16,9 ; 14,0 [C16a à C18a et C16b à C18b].

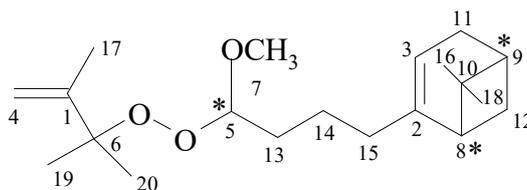
2,3-Diméthyl-2-(1-méthoxy-2-méthylundécyl)peroxybut-3-ène 62



Rendement = 80 %.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 4,9 s*, 4,8 s*, 2 H [$\text{CH}_2=\text{C}$] ; *dia* 4,56 d ($J = 6$ Hz) et 4,52 d ($J = 6$ Hz), 1 H [$\text{CH}-\text{OO}$] ; 3,52 s, 3 H [OCH_3] ; 1,8 s, 3 H [$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$] ; 1,6 - 1 m, 23 H [autres CH , CH_2 et $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$] ; 0,88 d ($J = 6$ Hz), 3 H [$\text{CH}-\text{CH}_3$] ; 0,84 t ($J = 6$ Hz), 3 H [CH_2-CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 148,7 [C1] ; 111,1 [C2] ; *dia* 110,6 et 110,4 [C3] ; 83,3 [C4] ; *dia* 57,3 et 57,2 [C5] ; *dia* 36,2 ; 36,1 [C6] ; 32,1 ; 32,0 ; 31,9 ; 29,8 ; 29,6 ; 29,4 ; 27,0 ; 26,9 ; 22,7 [C7 à C14] ; 24,5 ; 24,4 ; 18,6 ; 14,9 ; 14,5 ; 14,1 [C15 à C19].

7,7-Diméthyl-2-[4-méthoxy-4-(1,1,2-triméthylprop-2-ényl)peroxybutyl]bicyclo[3.1.1]hept-2-ène 65



Rendement = 70 %.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 5,1 s*, 1 H [$\text{C}=\text{CH}$] ; 4,9 s*, 4,8 s*, 2 H [$\text{CH}_2=\text{C}$] ; 4,7 t ($J = 6$ Hz), 1 H [$\text{CH}-\text{OO}$] ; 3,4 s, 3 H [OCH_3] ; 2,4 - 1,8 m ; 1,6 - 1,3 m, 12 H [autres CH et CH_2] ; 1,8 s, 3 H [$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$] ; 1,3 s, 6 H [$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}=\text{C}$] ; 1,2 s, 3 H ; 0,8 s, 3 H [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$]. RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 148,7 [C1] ; 147,9 [C2] ; 116,1 [C3] ; 111,2 [C4] ; *dia* 107,3 ; 107,2 [C5] ; 83,2 [C6] ; *dia* 55,9 et 55,8 [C7] ; 45,6 [C8] ; 40,8 [C9] ; 37,9 [C10] ; 36,5 ; 31,7 ; 31,6 ; 31,2 ; 29 [C11, C12, C13, C14, C15] ; 26,3 [C16] ; 24,5 [C17] ; 22,1 [C18] ; 18,6 [C19, C20].

3. Décompositions radicalaires de peroxyacétals insaturés

Remarques importantes :

Toutes les réactions sont effectuées derrière un écran de protection en polycarbonate.

Avant toute distillation d'un mélange brut réactionnel, il convient de s'assurer de l'absence de trace de peroxyde afin d'être dans des conditions de sécurité optimales.

Les époxydes se formant lors de la décomposition induite des peroxyacétals insaturés ont été isolés lors de certaines transformations afin d'accréditer le mécanisme radicalaire de la réaction.

3.1. Décompositions radicalaires à température ambiante

Le système triéthylborane-dioxygène sert d'amorçage radicalaire à température ambiante. Le triéthylborane est un produit commercial disponible pur ou en solution 1 M dans le THF ou l'hexane. Un bicol de 50 ml muni d'un barreau aimanté, d'un thermomètre et d'une colonne réfrigérante est utilisé. La solution de triéthylborane est introduite à l'aide d'une seringue dont l'aiguille perce un septum et **plonge dans le milieu réactionnel**. Le dioxygène nécessaire pour autooxyder le triéthylborane est fourni par l'air dissous dans le mélange. La température du milieu réactionnel est contrôlée et l'avancement de la réaction est suivi par RMN en observant la disparition des signaux du peroxyacétal. Les produits légers sont évaporés sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice.

Formation de chloro- et bromoalcanes

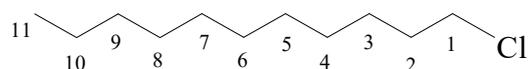
Pour synthétiser des chloroalcanes, il faut un équivalent de peroxyacétal (10^{-2} mole) pour 5 équivalents de tétrachlorométhane ($5 \cdot 10^{-2}$ mole, 7,7 g) puis du triéthylborane additionné lentement jusqu'à consommation complète du peroxyacétal.

Pour synthétiser des bromoalcanes, on utilise pour un équivalent de peroxyacétal (10^{-2} mole), 1,1 équivalents de bromotrichlorométhane ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mole, 2,2g), 5 équivalents de chloroforme ($5 \cdot 10^{-2}$ mole, 6 g) et du triéthylborane, additionné lentement à température ambiante.

L'avancement de la réaction est suivi par RMN en regardant la disparition des protons méthyléniques du peroxyacétal, ce qui permet d'ajuster la quantité nécessaire en triéthylborane.

Le solvant est alors évaporé sous pression réduite puis le produit halogéné est purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice avec un éluant constitué d'éther de pétrole pur.

Chloroundécane 7

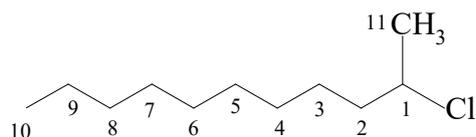


Rendement = 86 %.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3,5 t ($J = 7$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-Cl}$] ; 1,8 qu ($J = 7$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$] ; 1,6 - 1,2 m, 16 H [autres CH_2] ; 0,87 t ($J = 6,2$ Hz), 3 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 44,8 [C1] ; 32,8 ; 32,6 ; 31,9 ; 29,6 ; 29,4 ; 29,3 ; 28,9 ; 26,8 ; 22,6 [C2 à C10] ; 13,9 [C11].

Ce produit a été décrit dans la littérature⁽⁴²⁾.

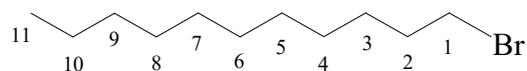
2-Chloroundécane 22



Rendement = 75 %.

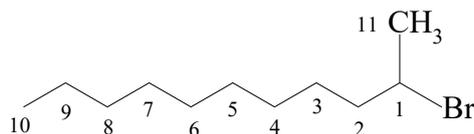
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3,92 sx ($J = 6$ Hz), 1 H [CH-Cl] ; 1,72 - 1,12 m, 16 H [CH_2] ; 1,42 d ($J = 6,7$ Hz), [CH-CH_3] ; 0,84 t ($J = 6,3$ Hz), 3 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 58,6 [C1] ; 40,4 ; 31,9 ; 29,6 ; 29,3 ; 29,2 ; 26,7 ; 25,3 [C2 à C9] ; 22,7 ; 14,0 [C10, C11].

Ce produit a été décrit dans la littérature⁽⁴³⁾.

Bromoundécane 36

Rendement = 75 %. Spectres RMN en accord avec ceux du produit commercial.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3,36 t ($J = 7$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-Br}$] ; 1,8 qu ($J = 7$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$] ; 1,6-1,1 m, 16 H [autres CH_2] ; 0,9 t ($J = 6,2$ Hz), 3 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 33,6 [C1] ; 32,8 ; 31,9 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 28,8 ; 28,2 ; 22,6 [C2 à C10] ; 14,1 [C11].

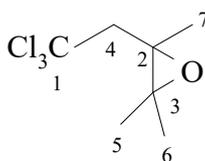
2-Bromoundécane 37

Rendement = 75 %.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 4 sx ($J = 6,6$ Hz), 1 H [CH-Br] ; 1,8 - 1,1 m, 16 H [CH_2] ; 1,64 d ($J = 6,6$ Hz), 3 H [CH-CH_3] ; 0,8 t ($J = 6,2$ Hz), 3 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 51,7 [C1] ; 41,2 ; 31,9 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,3 ; 29,0 ; 27,8 ; 26,5 [C2 à C9] ; 22,7 ; 14,1 [C10, C11].

Ce produit a été décrit dans la littérature⁽⁴³⁾.

Un époxyde trihalogéné est aussi formé lors de la réaction. Il a été isolé afin de le caractériser.

1,1,1-trichloro-3,4-époxy-3,4-diméthylpentane 55

Rendement = 70 %. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et_2O : 80 / 20 en volume. Litt⁽²¹⁾.

Spectres RMN en accord avec la littérature.

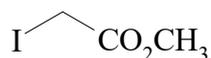
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3,14 et 2,97 système AB ($J_{\text{AB}} = 15,4$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-CCl}_3$] ; 1,51 s, 1,36 s et 1,31 s, 9 H [CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 96,4 [C1] ; 63,0 ; 62,3 [C2, C3] ; 58,8 [C4] ; 21,8 ; 21,1 ; 19,7 [C5, C6, C7].

Formation d'iodoalcanes

1 équivalent de peroxyacétal (10^{-2} mole) ainsi que 1,1 équivalents de iodoacétate d'éthyle ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mole, 2,35 g), dont la synthèse est décrite ci-dessous, sont placés dans un tricol avec 5 équivalents de cyclohexane ($5 \cdot 10^{-2}$ mole, 4,2 g). Le triéthylborane est ensuite additionné lentement à température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par RMN en regardant la disparition des protons méthyléniques du peroxyacétal, ce qui permet d'ajuster la quantité nécessaire en triéthylborane. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite puis le produit halogéné est purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice avec un éluant constitué d'éther de pétrole pur.

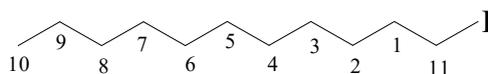
L'iodoacétate de méthyle n'étant pas commercial, sa synthèse est décrite ci-dessous :

Iodoacétate de méthyle **40**



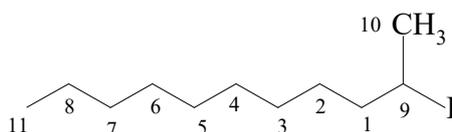
Rendement = 77 %. $\text{Eb}_{20} = 60^\circ\text{C}$. litt⁽⁴⁴⁾. $\text{Eb}_{20} = 60^\circ\text{C}$.

Du chloroacétate de méthyle (20 g ; 0,184 mole) est placé dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'un balayage d'azote. 250 ml d'acétone anhydre sont ajoutés puis de l'iodure de sodium (34,6 g ; 0,23 mole). Le mélange est porté au reflux 24 heures. Le chlorure de sodium précipite au fur et à mesure que la réaction s'effectue. Le mélange réactionnel est filtré sur Buchner puis l'acétone est évaporée à l'évaporateur rotatif. Le mélange brut réactionnel est repris à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau salée plusieurs fois. Elle est séchée avec du sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit est distillé sous vide. Il est conditionné dans un flacon à l'abri de la lumière.

Iodoundécane 63

Rendement = 75 %. Spectres RMN en accord avec ceux du produit commercial.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3,16 t ($J = 7$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-I}$] ; 1,8 qu ($J = 7$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$] ; 1,5 - 1,2 m, 16 H [autres CH_2] ; 0,87 t ($J = 6,2$ Hz), 3 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 33,6 ; 31,9 ; 30,5 ; 29,6 ; 29,4 ; 29,3 ; 28,6 ; 25,2 ; 22,7 [C1 à C9] ; 14,1 [C10] ; 6,9 [C11].

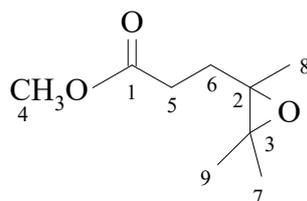
2-Iodoundécane 64

Rendement = 75 %.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 4,1 m, 1 H [CH-I] ; 1,84 d ($J = 6,8$ Hz), 3 H [CH-CH_3] ; 1,84 - 1,1 m, 16 H [CH_2] ; 0,8 t ($J = 6,2$ Hz), 3 H [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 43,0 ; 31,9 ; 30,6 ; 29,8 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,3 ; 29,0 [C1 à C8] ; 28,8 [C9] ; 22,7 ; 14,2 [C10, C11].

Ce produit a été décrit dans la littérature⁽⁴³⁾.

Un époxyde est aussi formé lors de la réaction. Il a été isolé afin de le caractériser.

4,5-Epoxy-4,5-diméthylhexanoate de méthyle 81

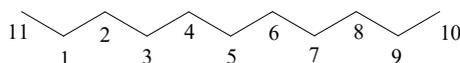
Rendement = 70 %. $E_{b,0,01} = 45^\circ\text{C}$. Litt⁽²¹⁾. $E_{b,0,01} = 45^\circ\text{C}$.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3,6 s, 3 H [$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O}$] ; 2,37 t ($J = 8,5$ Hz), 2 H [$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$] ; 2,10 - 1,69 m, 2 H [$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$] ; 1,25 s, 1,24 s et 1,23 s, 9 H [autres CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 173,4 [C1] ; 63,4 ; 62,4 [C2, C3] ; 51,5 [C4] ; 30,1 ; 29,8 [C5, C6] ; 21,2 ; 20,7 ; 18,3 [C7, C8, C9].

Formation d'alcane

Un équivalent de peroxyacétal (10^{-2} mole) et 1,1 équivalents de dodécane-thiol ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mole, 2,2 g) sont placés dans un tricol avec 5 équivalents de cyclohexane ($5 \cdot 10^{-2}$ mole, 4,2 g). Le triéthylborane est ensuite additionné lentement à température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par RMN en regardant la disparition des protons méthyléniques du peroxyacétal, ce qui permet d'ajuster la quantité nécessaire en triéthylborane. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite puis le produit est purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice avec un éluant constitué d'éther de pétrole pur ou distillé.

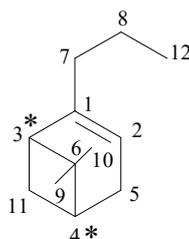
Undécane 39



Rendement = 76 %. Spectres RMN en accord avec ceux du produit commercial.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 1,4 - 1,2 m, 18 H [CH_2] ; 0,93 t ($J = 6,2$ Hz), 6 H [CH_3]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 31,9 ; 29,7 ; 29,7 ; 29,5 ; 29,3 ; 22,6 [C1 à C9] ; 13,9 [C10, C11].

7,7-Diméthyl-2-propylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène 66



Rendement = 75 %. $E_{b20} = 110^\circ\text{C}$.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 5,2 s*, 1 H [C=CH] ; 2,4 – 1,9 m ; 1,5 – 1,3 m, 10 H [CH et CH₂] ; 1,3 s, 3 H [CH₃-C-CH₃] ; 0,9 t (J = 7 Hz), 3 H [CH₂-CH₃] ; 0,9 s, 3 H [CH₃-C-CH₃]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 148,5 [C1] ; 115,7 [C2] ; 45,8 [C3] ; 41 [C4] ; 39,2 [C5] ; 37,9 [C6] ; 31,7 ; 31,3 [C7, C8] ; 26,4 [C9] ; 21,2 [C10] ; 20,4 [C11] ; 14 [C12].

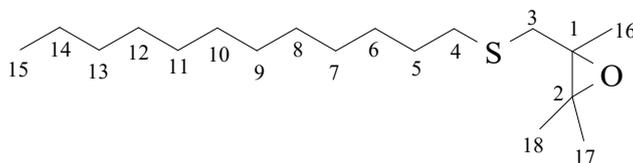
Analyse centésimale (%) :

calculé : C 87,73 ; H 12,27.

trouvé : C 87,40 ; H 12,40.

Un époxyde est aussi formé lors de la réaction. Il a été isolé afin de le caractériser.

1-Dodécylthio-2,3-époxy-2,3-diméthylbutane 67



Rendement = 70 %. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et₂O : 80 / 20 en volume.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 2,97 et 2,67 système AB ($J_{\text{AB}} = 13,05$ Hz), 2 H [S-CH₂-C] ; 2,48 t (J = 7,3 Hz), 2 H [CH₂-CH₂-S] ; 1,6 - 1,1 m, 29 H [autres CH₂ et CH₃] ; 0,8 t (J = 6,2 Hz), 3 H [CH₃-CH₂]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 64,0 ; 62,2 [C1, C2] ; 37,7 ; 33,0 ; 31,9 ; 29,9 ; 29,8 ; 29,7 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,3 ; 29,2 ; 28,8 ; 22,6 [C3 à C14] ; 21,3 ; 20,9 ; 18,1 ; 14,1 [C15, C16, C17, C18].

Analyse centésimale (%) :

calculé : C 71,93 ; H 12,07 ; S 10,67.

trouvé : C 71,40 ; H 12,01 ; S 10,87.

Formation de xanthates

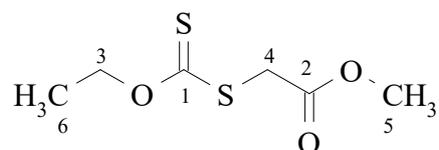
Un équivalent de peroxyacétal (10^{-2} mole) et 1,1 équivalents d'(éthoxythiocarbonyl)-thioéthanoate de méthyle ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mole, 2,13 g) 68 sont placés dans un tricol avec 5 équivalents de cyclohexane ($5 \cdot 10^{-2}$ mole, 4,2 g). Le triéthylborane est ensuite additionné lentement à température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par RMN en regardant la disparition des protons méthyléniques du peroxyacétal, ce qui permet d'ajuster la

quantité nécessaire en triéthylborane. Le triéthylborane est introduit en veillant à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 25°C. Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le produit est purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice.

La préparation des xanthates nécessite l'obtention de l'(éthoxythiocarbonyl)thioéthanoate de méthyle **68** synthétisé de la façon suivante :

(Ethoxythiocarbonyl)thioéthanoate de méthyle **68**

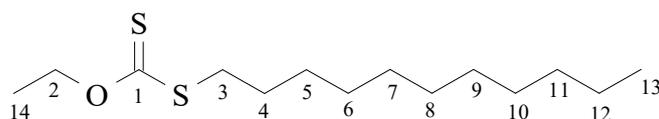
De l'éthoxythiocarbonylthiolate de potassium (20 g ; 0,126 mole) et du iodoacétate de méthyle (25,2 g ; 0,126 mole) sont mis au reflux pendant 6 heures dans 100 ml de THF anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le mélange est repris à l'éther. Plusieurs lavages avec de l'eau saturée en NaCl sont effectués. La phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium anhydre puis filtrée. Le solvant est évaporé sous vide puis le produit est purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice.



Rendement = 77 %. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et₂O : 70 / 30 en volume. Litt⁽⁴⁵⁾. Spectres RMN en accord avec la littérature.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 4,56 q (J = 7,1 Hz), 2 H [CH₂O] ; 3,85 s, 2 H [CH₂S] ; 3,67 s, 3 H [CH₃O] ; 1,34 t (J = 7,1 Hz), 3 H [CH₃-CH₂]. RMN ¹³C (50,3 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 212,3 [C1] ; 168,1 [C2] ; 70,5 [C3] ; 52,6 [C4] ; 37,5 [C5] ; 13,6 [C6].

Undécylsulfanylcarbothioate de O-éthyle **69**



Rendement = 75 %. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et₂O : 80 / 20 en volume.

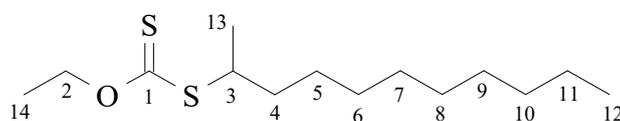
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 4,56 q ($J = 7,1$ Hz), 2 H [CH_2O] ; 3,03 t ($J = 7,4$ Hz), 2 H [CH_2S] ; 1,74-1,02 m, 21 H [CH_2 et OCH_2CH_3] ; 0,80 t ($J = 6,2$ Hz), 3 H [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$].
 RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 215,0 [C1] ; 69,6 [C2] ; 35,9 [C3] ; 31,9 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,2 ; 28,9 ; 28,4 ; 22,7 [C4 à C12] ; 14,1 ; 13,8 [C13, C14].

Analyse centésimale (%) :

calculé : C 60,81 ; H 10,21 ; S 23,19.

trouvé : C 60,73 ; H 10,04 ; S 23,25.

2-Undécylsulfanylcarbothioate de O-éthyle 70



Rendement = 75 %. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et_2O : 80 / 20 en volume.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 4,56 q ($J = 7$ Hz), 2 H [CH_2O] ; 3,64 sx ($J = 7$ Hz), 1 H [CH_2CHCH_3] ; 1,7 - 1,1 m, 22 H [CH_2 et CH_3] ; 0,8 t ($J = 6,2$ Hz), 3 H [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]. RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 214,8 [C1] ; 69,5 [C2] ; 46,0 [C3] ; 36,0 ; 32,0 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 27,1 ; 22,8 ; 20,6 [C4 à C11] ; 14,2 ; 13,9 [C12, C13, C14].

Analyse centésimale (%) :

calculé : C 60,81 ; H 10,21 ; S 23,19.

trouvé : C 60,36 ; H 10,27 ; S 23,27.

L'époxyde secondaire qui se forme est le même que celui qui apparaît lors de la iodation avec l'iodoacétate de méthyle.

3.2. Décompositions radicalaires à 80°C ou 110°C

3.2.1. Type d'amorceurs utilisés

Le peroxyde de benzoyle et l'AIBN sont des amorceurs commerciaux utilisés à 80°C tandis que le peracétate de tertiobutyle se décompose à 110°C. Il n'est pas commercial et sa synthèse⁽⁴⁶⁾ est décrite ci-dessous :

Peracétate de tertio-butyle

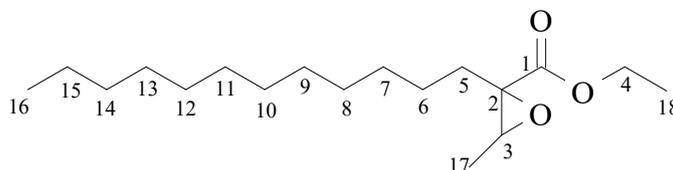
A une solution de 0,1 mole d'hydroperoxyde de tertio-butyle et 0,1 mole de pyridine dans 100 ml d'éther de pétrole anhydre, on ajoute goutte à goutte, en maintenant la température inférieure à 0°C, 0,1 mole de chlorure d'acétyle en solution dans 30 ml d'éther de pétrole anhydre. Après addition, le milieu est agité pendant 30 minutes. On ajoute 100 ml d'eau au milieu réactionnel et la phase organique est extraite puis lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité des eaux de lavage. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium anhydre et le solvant évaporé à froid sous vide. Le perester obtenu est purifié sur colonne de silice, élué avec un mélange constitué de 10% d'éther et 90% d'éther de pétrole. Rendement = 65 %. Litt⁽⁴⁶⁾. Le dosage de la fonction perester permet de vérifier la pureté du produit (>98%).

3.2.2. Décompositions

Formation d'époxydes

2-Dodécyl-2, 3-époxybutanoate d'éthyle 54

Le peroxyacétal 51 (3,58 g ; 10⁻² mole), 20 ml de benzène anhydre et du peroxyde de benzoyle (0,24 g ; 10⁻³ mole) sont placés dans un tube en pyrex fermé par un bouchon à vis. Ce tube est inséré dans une enceinte en cuivre plongeant dans un bain d'huile thermostaté placé derrière une plaque de protection en polycarbonate. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 12 heures. Après réaction, le benzène est évaporé sous vide puis l'époxyde est distillé.



Rendement = 70 %. Eb_{0,2} = 150°C.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 4,12 q (J = 7,1 Hz), 2 H [CO₂-CH₂-CH₃] ; 3,16 q (J = 5,5 Hz), 1 H [CH₃-CH] ; 1,6 - 1,1 m, 28 H [autres CH₂ et CH₃] ; 0,8 t (J = 6,2 Hz), 3 H [CH₂-CH₃]. RMN ¹³C (50,3 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 171,0 [C1] ; 61,20 [C2] ; 61,0 [C3] ; 58,0 [C4] ;

31,8 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,2 ; 27,4 ; 25,1 ; 22,6 [C5 à C15] ; 14,1 ; 14,0 ; 13,5 [C16, C17, C18].

Analyse centésimale (%) :

calculé : C 71,78 ; H 11,34.

trouvé : C 71,16 ; H 11,47.

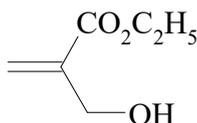
Formation des dérivés du propénoate d'éthyle

1 équivalent de peroxyacétal ($4,2 \cdot 10^{-3}$ mole), 1,2 équivalents de 2-bromométhylpropénoate d'éthyle **42** ($5 \cdot 10^{-3}$ mole, 1 g), 6 équivalents de cyclohexane ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mole, 2,1 g) et 0,12 équivalent d'AIBN ($5 \cdot 10^{-4}$ mole, 0,1 g) sont placés dans un ballon de 50 ml, dans un bain thermostaté à 80°C pendant 12 heures. On évapore le solvant avec un évaporateur rotatif. La purification est effectuée par chromatographie sur colonne de silice.

Le 2-bromométhylpropénoate d'éthyle **42** n'étant pas commercial, sa synthèse a été réalisée à partir du 2-hydroxyméthylpropénoate d'éthyle⁽⁴⁷⁾.

2-Bromométhylpropénoate d'éthyle **42**

On introduit dans un ballon, 1 mole d'acrylate d'éthyle, 1,5 moles de formaldéhyde (solution à 37% dans l'eau), 0,05 mole de DABCO et 100 ml d'acétonitrile. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 48 heures. Les composés organiques sont extraits avec 250 ml d'éther éthylique puis avec encore deux fois 100 ml. La phase organique est lavée avec de l'eau saturée en NaCl jusqu'à neutralité puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est éliminé sous pression réduite, grâce à une pompe à membrane munie d'un piège à azote liquide, sous une hotte aspirante, à cause de la toxicité de l'acrylate d'éthyle. Le produit brut est utilisé sans autre méthode de purification. 105 g de produit brut sont obtenus.

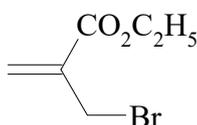


Rendement = 81 %. litt⁽⁴⁷⁾.

RMN ¹H (60 MHz, CCl₄, δ ppm) : 6,1 s*, 1H et 5,7 s*, 1H [H₂C=] ; 4,65 s, 1H [OH] ; 4,2 s, 2H [CH₂OH] ; 4,15 q (J = 7 Hz), 2H [CO₂CH₂] ; 1,3 t (J = 7 Hz), 3H [CO₂CH₂CH₃].

Le dérivé bromé **42** est obtenu par bromation de l'alcool, selon le mode opératoire suivant⁽⁴⁸⁾ :

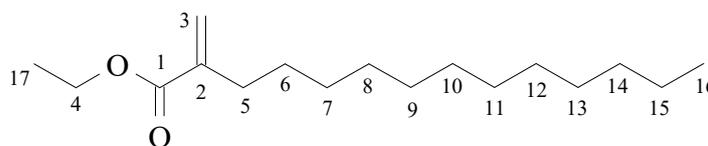
On ajoute, sous agitation magnétique et à une température comprise entre -5°C et 0°C , 0,24 mole de tribromure de phosphore à une solution de 0,52 mole de 2-hydroxyméthylpropénoate d'éthyle dans 500 ml d'éther anhydre. L'addition terminée, le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 3 heures. On refroidit le milieu et on ajoute 300 ml d'eau glacée. On sépare les phases et on extrait la phase aqueuse avec trois fois 100 ml de pentane. Les phases organiques jointes sont lavées jusqu'à neutralité avec de l'eau saturée en NaCl puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé sous le vide de la trompe à eau et le résidu est distillé. 60 g de produit pur sont obtenus.



Rendement = 60 %. $E_{b27} = 94^{\circ}\text{C}$. Litt⁽⁴⁸⁾. $E_{b27} = 94^{\circ}\text{C}$.

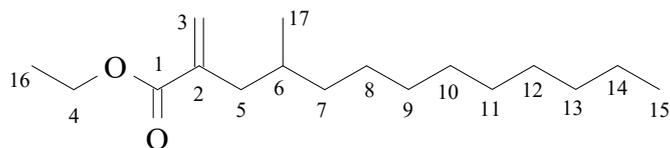
RMN ^1H (60 MHz, CCl_4 , δ ppm) : 6,25 s*, 1H et 5,95 s*, 1H [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$] ; 4,2 q (J = 7 Hz), 2H [CO_2CH_2] ; 4,1 s, 2H [CH_2Br] ; 1,3 t (J = 7 Hz), 3H [$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$].

2-Dodécylpropénoate d'éthyle **71**



Rendement = 60 %. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et_2O : 94 / 6 en volume. Litt⁽⁴⁹⁾. Spectres RMN en accord avec la littérature.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 6,0 s*, 1 H ; 5,4 s*, 1 H [$\text{CH}_2=\text{C}$] ; 4,1 q (J = 8 Hz), 2 H [OCH_2-CH_3] ; 2,2 t (J = 7 Hz), 2 H [$\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$] ; 1,5 - 1,1 m, 23 H [CH_2 et CH_3] ; 0,8 t (J = 7 Hz), 3 H [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]. RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 166,9 [C1] ; 140,8 [C2] ; 123,7 [C3] ; 60,1 [C4] ; 31,6 ; 31,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,1 ; 29,0 ; 28,9 ; 28,1 ; 22,3 [C5 à C15] ; 13,8 ; 13,7 [C16, C17].

2-(2-Méthylundécyl)propénoate d'éthyle 72

Rendement = 60 %. Colonne gel de silice. Eluant EP / Et₂O : 95 / 5 en volume.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6,1 s*, 1H ; 5,4 s*, 1H [CH₂=C] ; 4,1 q (J = 7,1 Hz), 2H [CO₂CH₂] ; 2,32-2,25 m, 1H ; 1,98-1,9 m, 1H [CH₂=C-CH₂] ; 1,9-1,6 m, 1H [CH] ; 1,42-1,1 m, 19H [autres CH₂ et CO₂CH₂CH₃] ; 0,8 t (J = 6,6 Hz), 3H [(CH₂)₈CH₃] ; 0,76 d (J = 6,6 Hz), 3H [CHCH₃]. RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 167,2 [C1] ; 140 [C2] ; 125,2 [C3] ; 60,3 [C4] ; 36,8 [C5] ; 31,8 [C6] ; 29,9 ; 29,7 ; 29,6 ; 29,3 ; 27 ; 22,6 [C7 à C14] ; 19,2 ; 14,1 ; 14 [C15, C16, C17].

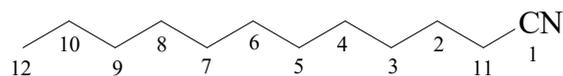
Analyse centésimale (%) :

calculé : C 76,05 ; H 12,02.

trouvé : C 76,30 ; H 12,11.

Formation de nitriles

1 équivalent de peroxyacétal (6.10⁻³ mole), 1,8 équivalents de BrCN (1,08.10⁻² mole, 1,2 g), 5 équivalents de cyclohexane (3.10⁻² mole, 2,52 g) et 0,12 équivalent de peracétate de tertiobutyle (7,25.10⁻⁴ mole, 0,1 g) sont chauffés dans un bicol à l'aide d'un bain d'huile thermostaté à 110°C pendant 12 heures. Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit est purifié par distillation.

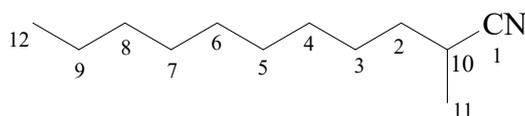
Dodécanenitrile 73

Rendement = 78 %. Eb_{0,1} = 85°C. Litt⁽⁵⁰⁾. Eb_{0,1} = 85°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,3 t (J = 7 Hz), 2 H [CH₂CN] ; 1,8 qu (J = 6,5 Hz), 2H [CH₂CH₂CN] ; 1,4-1,2 m, 16H [autres CH₂] ; 0,8 t (J = 6,1 Hz), 3H [CH₃]. RMN ¹³C (62,9

MHz, CDCl₃, δ ppm) : 119,7 [C1] ; 32,8 ; 31,9 ; 30,2 ; 29,5 ; 29,3 ; 28,8 ; 28,6 ; 28,2 ; 22,7 [C2 à C10] ; 17 [C11] ; 14,1 [C12].

2-Méthylundécane nitrile 74



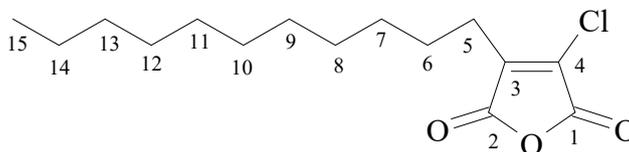
Rendement = 75 %. Eb₁ = 100°C. Litt⁽⁵¹⁾. Eb₁ = 100°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,5 sx (J = 6,6 Hz), 1H [CHCN] ; 1,6-1,4 m, 2H [CH₂CHCN] ; 1,4-1 m, 17H [autres CH₂ et CHCH₃] ; 0,8 t (J = 6,4 Hz), 3H [CH₂CH₃]. RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 122,7 [C1] ; 34 ; 31,8 ; 29,6 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,2 ; 29 ; 27 [C2 à C9] ; 25,4 [C10] ; 17,9 [C11] ; 14,2 [C12].

Formation d'anhydrides maléiques substitués

1 équivalent de peroxyacétal (5.10⁻³ mole), 1,1 équivalents d'anhydride dichloromaléique 44 (5,5.10⁻³ mole, 0,91 g), 5 équivalents de benzène anhydre (2,5.10⁻² mole, 1,95 g) et 0,1 équivalent de peracétate de tertiobutyle (5.10⁻⁴ mole, 0,66 g) sont placés dans un ballon de 50 ml. On chauffe un bain d'huile thermostaté à 110°C pendant 12 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le produit est purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice.

Anhydride 2-chloro-3-undécylmaléique 75



Rendement = 50 %. Eluant EP / Et₂O : 70 / 30 en volume.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,5-2,3 m, 2H [CH₂C=C] ; 1,8-1,1 m, 18H [autres CH₂] ; 0,8 t (J = 6 Hz), 3H [CH₂CH₃]. RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 202,3 [C1, C2] ;

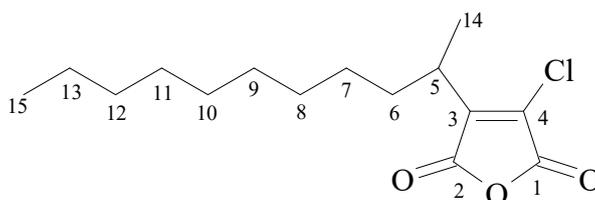
144,5 [C3] ; 135 [C4] ; 31,7 [C5] ; 29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,1 ; 26,7 ; 24,9 ; 24,6 ; 22,6 [C6 à C14] ; 14 [C15]. IR : 1782, 1863 cm^{-1} .

Analyse centésimale (%) :

calculé : C 62,80 ; H 8,09 ; Cl 12,37.

trouvé : C 63,01 ; H 8,15 ; Cl 12,24.

Anhydride 2-chloro-3-(1-méthyldécyl)maléique **76**



Rendement = 50 %. Eluant EP / Et₂O : 90 / 10 en volume.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,9-2,8 m, 1H [CH] ; 1,82-1,1 m, 16H [CH₂] ; 1 d (J = 7 Hz), 3H [CHCH₃] ; 0,8 t (J = 6,7 Hz), 3H [CH₂CH₃]. RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 204,7 [C1, C2] ; 147,6 [C3] ; 135 [C4] ; 46,2 [C5] ; 31,8 ; 30,5 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,3 ; 27,6 ; 27,2 ; 26,7 ; 22,6 [C6 à C13] ; 17,4 [C14] ; 14 [C15]. IR : 1778, 1856 cm^{-1} .

Analyse centésimale (%) :

calculé : C 62,80 ; H 8,09 ; Cl 12,37.

trouvé : C 62,88 ; H 8,23 ; Cl 12,53.

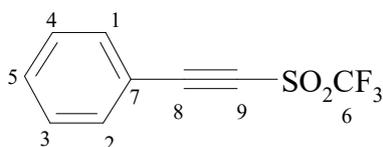
Formation d'acétyléniques substitués

1 équivalent de peroxyacétal ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole), 5 équivalents d'acétonitrile ($1,25 \cdot 10^{-2}$ mole, 0,51 g), 1,1 équivalent de **77** ($2,75 \cdot 10^{-3}$ mole, 0,66 g) puis 0,2 équivalent d'AIBN ($5 \cdot 10^{-4}$ mole, 0,07 g) sont placés dans un ballon de 50 ml. Le mélange est agité pendant 12 heures à 80°C au reflux de l'acétonitrile. Le solvant est par la suite évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice.

Phényltrifluorométhylsulfonyléthyne 77

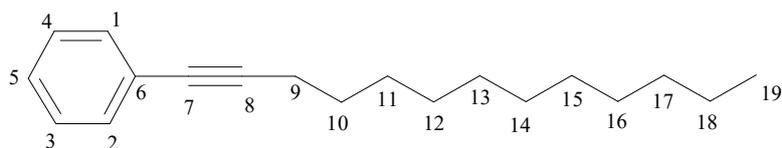
Du phényléthyne ($4 \cdot 10^{-2}$ mole, 4,08 g) est ajouté à la seringue à une suspension de sodium ($4 \cdot 10^{-2}$ mole, 0,92 g) en morceaux dans 100 ml d'éther. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à consommation totale du sodium. Un précipité jaune apparaît. Après avoir refroidi la suspension à -78°C , une solution d'anhydride trifluorométhanesulfonique ($4 \cdot 10^{-2}$ mole, 10,82 g) dans 50 ml d'éther est ajoutée goutte à goutte sous vive agitation. Le mélange est ramené lentement à température ambiante. Il est lavé avec de l'hydrogénocarbonate de sodium, de l'eau saturée en NaCl puis il est séché avec du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le résidu est purifié par distillation.

Afin de se débarrasser d'éventuelles traces d'acide, le produit est dissous dans 10 ml d'éther de pétrole. 0,5 g d'hydrogénocarbonate de sodium en poudre et du sulfate de magnésium anhydre sont ajoutés. La solution est agitée pendant une à deux minutes puis filtrée. Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif.



Rendement = 74 %. $E_{b2} = 90^{\circ}\text{C}$. Litt⁽⁵²⁾. $E_{b2} = 90^{\circ}\text{C}$.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 7,76-7,35 m, 5H [CH aromatiques]. RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 134,9 ; 133,2 ; 129,6 [C1, C2, C3, C4, C5] ; 119,9 q ($J_{\text{CF}}^1 = 322$ Hz), [C6] ; 116 [C7] ; 102,6 [C8] ; 77,4 [C9].

Phénylundécyléthyne 78

Rendement = 40 %. Eluant EP / Et_2O : 95 / 5 en volume.

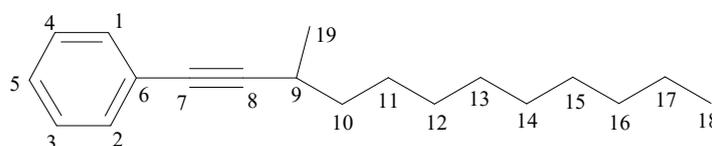
RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 7,4-7 m, 5H [CH aromatiques] ; 2,4 t ($J = 7$ Hz), 2H [$\text{C}\equiv\text{CCH}_2$] ; 1,6-1,2 m, 18H [autres CH_2] ; 0,9 t ($J = 6,5$ Hz), 3H [CH_2CH_3]. RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 131,6 ; 128,3 [C1, C2, C3, C4] ; 127,3 [C5] ; 124,3 [C6] ; 90,5 ; 80,7 [C7, C8] ; 32,1 ; 32 ; 29,8 ; 29,6 ; 29,4 ; 29,1 ; 28,8 ; 23 ; 22,8 ; 19,5 [C9 à C18] ; 14,1 [C19].

Analyse centésimale (%) :

calculé : C 88,99 ; H 11,01.

trouvé : C 88,78 ; H 11,02.

(1-Méthyldécyl)phényléthyne **79**



Rendement = 55 %. Eluant EP / Et_2O : 95 / 5 en volume.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 7,3-7,2 m, 5H [CH aromatiques] ; 2,6 sx ($J = 6,5$ Hz), 1H [CH] ; 1,4-1,2 m, 19H [CH_2 et CHCH_3] ; 0,8 t ($J = 6,9$ Hz), 3H [CH_3]. RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 131,6 ; 128,2 [C1, C2, C3, C4] ; 127,4 [C5] ; 124 [C6] ; 95 ; 82 [C7, C8] ; 37,1 ; 32 ; 29,7 ; 29,6 ; 29,4 ; 27,5 [C9 à C17] ; 22,8 ; 21,2 [C18, C19].

Analyse centésimale (%) :

calculé : C 88,99 ; H 11,01.

trouvé : C 89,24 ; H 10,54.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Rieche, A.; Schmitz, E.; Bischoff, C. *Brevet Allemand* **1960**, n°1, 083, 821. March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 3^{ième} édition, Wiley Interscience **1985**, 330.
- (2) Hiatt, R. *Organic Peroxides*, Swern, D., Wiley Interscience **1971**, vol II, 60.
- (3) Rigaudy, J.; Izoret, G. *C.R.Acad.Sci.* **1953**, 236, 2086-8. Milas, N.A.; Peeler, R.L.; Mageli, O.L. *J.Am.Chem.Soc.* **1954**, 76, 2322-2325.
- (4) Helgorsky, C. *Thèse de l'Université Bordeaux I* **1995**, N°1197.
- (5) Maillard, B.; Manigand, C.; Tarassova, N.P.; Villenave, J.J.; Filliatre, C. *Bull.Soc.Chim.Fr.* **1981**, 261-267.
- (6) Helgorsky, C.; Saux, A.; Degueil-Castaing, M.; Maillard, B. *Tetrahedron* **1996**, 52, 8263-8274.
- (7) Colombani, D.; Maillard, B. *J.Org.Chem.* **1994**, 59, 4765-4772.
- (8) Helgorsky, C.; Bevilacqua, M.; Degueil-Castaing, M.; Maillard, B. *Thermochimica Acta* **1996**, 289, 55-74.
- (9) Bourgeois, M.J.; Maillard, B.; Montaudon, E. *Tetrahedron* **1986**, 42, 5309-5320.
- (10) Laird, E.R.; Jorgensen, W.L. *J.Org.Chem.* **1990**, 55, 9-27.
- (11) Hammond, G.S. *J.Am.Chem.Soc.* **1955**, 77, 334-338.
- (12) Giese, B.; Lachein, S. *Angew.Chem.* **1981**, 93, 1016-1017.
- (13) Giese, B. *Angew.Chem.* **1983**, 95, 771-782. Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, Londres **1976**.
- (14) Bloodworth, A.J.; Courtneidge, J.L.; Davies, A.G. *J.Chem.Soc.Perkin.Trans.II* **1984**, 523-527.
- (15) Bloodworth, A.J.; Davies, A.G.; Griffin, I.M.; Muggleton, B.; Roberts, B.P. *J.Am.Chem.Soc.* **1974**, 96, 7599-7600.
- (16) Colombani, D.; Maillard, B. *J.Chem.Soc.Perkin.Trans.II* **1994**, 745-752.
- (17) Huyser, E.S. *J.Org.Chem.* **1960**, 25, 1820-1822.
- (18) Huyser, E.S.; Ordway, D.E. *J.Org.Chem.* **1979**, 44, 777-779.
- (19) Maillard, B.; Filliatre, C.; Manigand, C.; Villenave, J.J. *Bull.Soc.Chim.Belg.* **1981**, 90, 915-925.
- (20) Colombani, D.; Maillard, B. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* **1994**, 1259-1260.
- (21) Ramon, F.; Degueil-Castaing, M.; Maillard, B. *J.Org.Chem.* **1996**, 61, 2071-2074.

- (22) De Tar, D.F.; Wells, D.V. *J.Am.Chem.Soc.* **1960**, *82*, 5839-5846.
- (23) Adam, W.; Griesbeck, A. *Synthesis* **1986**, 1050-1052.
- (24) Brown, H.C.; Midland, M.M. *Angew.Chem., Int.Ed.Eng.* **1972**, *11*, 692-700.
- (25) Davies, A.G.; Roberts, B.P. *J.Chem.Soc.(B)* **1967**, 17-22. Davies, A.G.; Roberts, B.P. *J.Chem.Soc.(B)* **1969**, 311-317.
- (26) Allies, P.G.; Brindley, P.B. *J.Chem.Soc.(B)* **1969**, 1126-1131.
- (27) Giese, B. *Angew.Chem.* **1976**, *88*, 161-162.
- (28) Barton, D.H.R. ; Crich, D. ; Motherwell, W.B. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3901-3924.
- (29) Berman, J.D.; Stanley, J.H.; Sherman, W.V.; Cohen, S.G. *J.Am.Chem.Soc.* **1963**, *85*, 4010-4013. Cohen, S.G.; Berman, J.D.; Orman, S. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 43-49.
- (30) Chatzopoulos, M.; Montheard, J.P. *Rev.Roum.chim.* **1981**, *26*, 275-282.
- (31) Boger, D.L.; Robarge, K.D. *J.Org.Chem.* **1988**, *53*, 3377-3379. Ballestri, M.; Chatgililoglu, C. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1787-1790. Crich,D.; Fortt, S.M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6581-6598.
- (32) Forbes, J.E.; Tailhan, C.; Zard, S.Z. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2565-2568.
- (33) Kochi, J.K. *Free radicals* J.Wiley & Sons **1973**, *vol II*, 70-79.
- (34) Araneo, S. ; Arrigoni, R. ; Bjorsvik, H.R. ; Fontana, F. ; Liguori, L. ; Minisci, F. ; Recupero, F. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6897-6900.
- (35) Gong, J.; Fuchs, P.L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 787-790. Gong, J. ; Fuchs, P.L. *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118*, 4486-4487.
- (36) Adam, W.; Griesbeck, A.; Staab, E. *Angew.Chem.* **1986**, *98*, 279-280.
- (37) Silbert, L.S.; Swern, D. *Anal.Chem.* **1958**, *30*, 385.
- (38) Carmier, J.C.; Deglise, X. *Bull.Soc.Chim.Fr.* **1973**, 868-872.
- (39) Kropf, H.; Kasper, B. *Justus Liebigs Ann.Chem.* **1975**, 2232-2244.
- (40) Sharp, D.B.; Leblanc, J.A. *Am.Chem.Soc.Div.Petrol.Chem.Preprints* **1960**, *5*, C57-C64.
- (41) Navarro, C.; Colombani, D.; Degueil-Castaing, M.; Maillard, B. *Synlett* **1992**, 587-588.
- (42) Carrington, R.A.G.; Evans, H.C. *J.Chem.Soc.* **1957**, 1701-1709.
- (43) Houben, J.; Boedler, J.; Fischer, W. *Ber.* **1936**, *69B*, 1766-1788.
- (44) Bodroux, F. ; Taboury, F. *Compt.Rend.* **1907**, *144*, 1216-1217.
- (45) Le Minor, A.; Kanjo, I.E.; Villemin, D. *Polym.Bull.* **1989**, *21*, 445-448.
- (46) Bartlett, P.D. ; Hiatt, R.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1958**, *80* , 1398.
- (47) Fikentscher, R. ; Hahn, E. ; Kud, A. ; Oftring, A. *Brevet allemand n°3444098*, **1972**.
- (48) Villieras, J. ; Rambaud, M. *Synthesis*, **1982**, 924-926.

- (49) Hayashi, K.; Nunami, K.; Sakai, K.; Ozaki, Y.; Kato, J.; Kirashi, K.; Yoneda, N. *Chem.Pharm.Bull.* **1985**, 33, 2011-2022.
- (50) Mitchell, J.A. ; Emmet Reid, E. *J.Am.Chem.Soc.* **1931**, 53, 321-330.
- (51) Sell, C.S. ; Cairns, P. *Perfum.Flavor.* **1983**, 7, 14-16.
- (52) Hanack, M. ; Wilhelm, B. ; Subramanian, L.R. *Synthesis* **1988**, 592-595.

CONCLUSION GENERALE

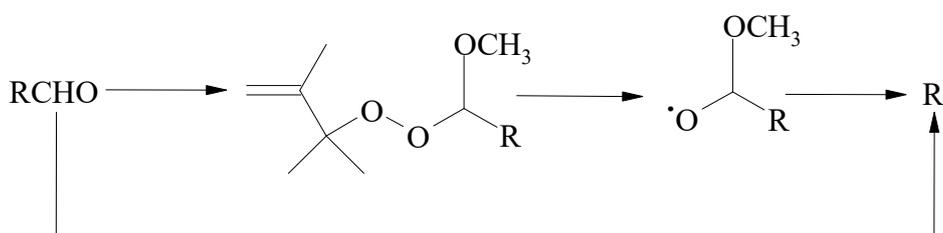
CONCLUSION GENERALE

Les aldéhydes réagissent en présence de radicaux électrophiles par rupture de la liaison carbonyle-hydrogène. Le radical acyle ainsi créé, peut soit réagir sur une molécule XY pour donner un produit carbonylé RCOX, soit perdre une molécule de CO pour donner le radical alkyle R \cdot , conduisant au produit de décarbonylation RX.

En règle générale, les réactions radicalaires de décarbonylations fonctionnalisantes des aldéhydes ou de substitutions de l'hydrogène aldéhydique sont difficiles à mettre au point car elles dépendent de l'équilibre radical acyle - radical alkyle.

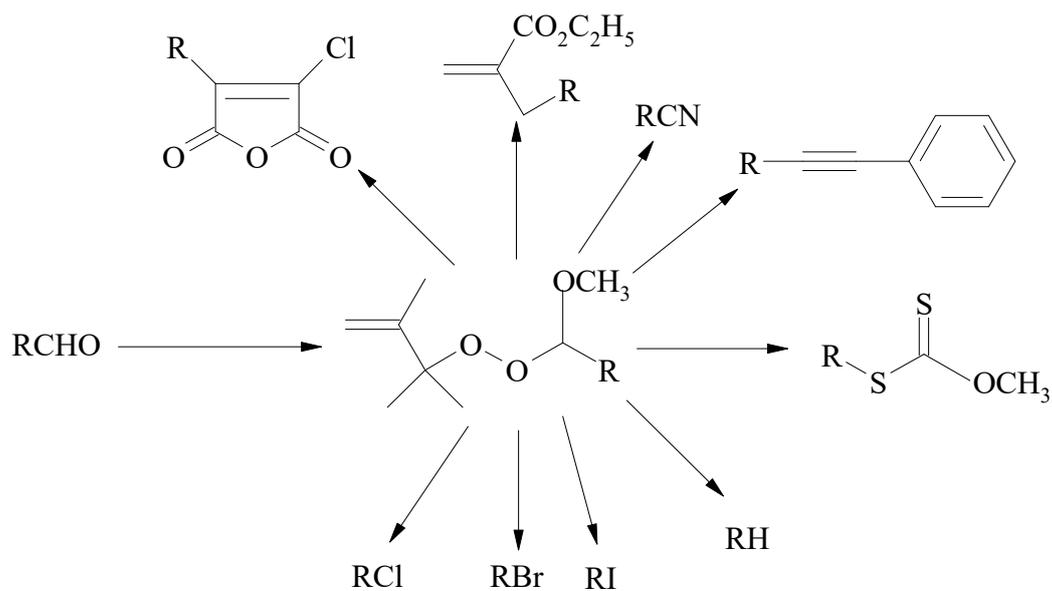
Nous avons vu au cours de ce travail de thèse, en reprenant et étendant l'observation de Winstein, qu'il était possible, lorsque la molécule XY est le tétrachlorométhane ou le bromotrichlorométhane, d'obtenir sélectivement un halogénure d'acide, le transfert de chlore ou de brome suivant les cas étant beaucoup plus rapide que la décarbonylation. Par contre, il n'a pas été possible d'établir des conditions expérimentales adéquates permettant d'obtenir, d'une façon générale et sélective, le produit d'halogénéodécarbonylation.

Les peroxyacétals insaturés sont connus comme de bons précurseurs de radicaux alkyle lors de leur décomposition radicalaire induite. Synthétisés à partir d'un aldéhyde, ils permettent de s'affranchir de la décarbonylation des radicaux acyle pour donner des radicaux alkyle. En effet, le radical alcoxyalcoyle évolue très rapidement par libération d'un radical alkyle et élimination d'une molécule d'ester.



De plus, ce radical R \cdot ne s'additionne pas à la double liaison non activée des peroxyacétals et peut alors réagir avec divers agents de transfert.

Ainsi les aldéhydes RCHO, possédant comme R un groupe alkyle primaire ou secondaire, ont conduit aux décarbonylations fonctionnalisantes suivantes, avec des rendements compris entre 50 et 86% :



Nous avons donc mis au point une nouvelle méthode de transformation fonctionnelle $\text{RCHO} \rightarrow \text{RX}$ (via les peroxyacétals) impossible de réaliser directement.

La séquence réactionnelle utilisée devrait pouvoir être étendue aux peroxyacétals insaturés afin de permettre la transformation fonctionnelle $\text{RCOR}' \rightarrow \text{RX} + \text{R}'\text{CO}_2\text{Me}$.

ANNEXE

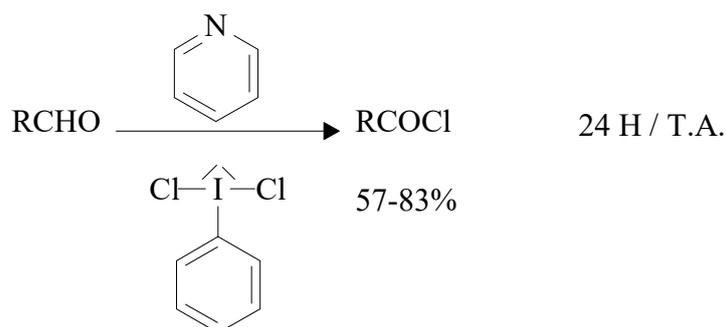
TRANSFORMATIONS FONCTIONNELLES D'ALDEHYDES PAR VOIE NON RADICALAIRE

Nous avons choisi de présenter en annexe les quelques transformations fonctionnelles directes d'aldéhydes du même type que celles étudiées au cours de ce travail de thèse, par voie non radicalaire, décrites dans la littérature.

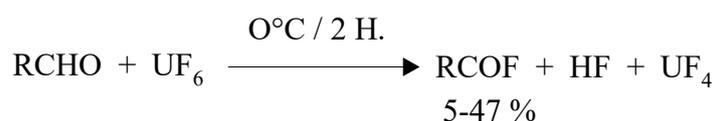
1. RCHO → RCOX (X = Cl, F)

aldéhydes non aromatiques

L'iode trivalent du dichloriodobenzène en présence de pyridine⁽¹⁾ permet de transformer les aldéhydes non aromatiques en chlorures d'acide.

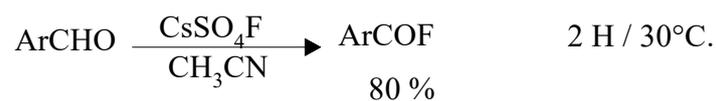


L'action de l'hexafluorouranium sur les aldéhydes⁽²⁾ conduit aux fluorures d'acide correspondants :



Aldéhydes aromatiques

Le fluorosulfate de césium II permet d'obtenir un fluorure d'acide à partir des aldéhydes aromatiques⁽³⁾.



2. RCHO → RH

Le traitement d'aldéhydes par le catalyseur de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ ^(4, 5, 6, 7, 8), le nickel de Raney⁽⁹⁾, le palladium sur charbon^(10, 11), l'hydroxyde de palladium sur sulfate de baryum⁽¹²⁾, le fer pentacarbonylé⁽¹³⁾ et la soude alcoolique⁽¹⁴⁾ sont des méthodes permettant de passer d'un aldéhyde à un alcane par une décarbonylation avec des rendements variables. Par contre, aucune décarbonylation fonctionnalisante d'aldéhyde ne semble avoir fait l'objet de recherche.

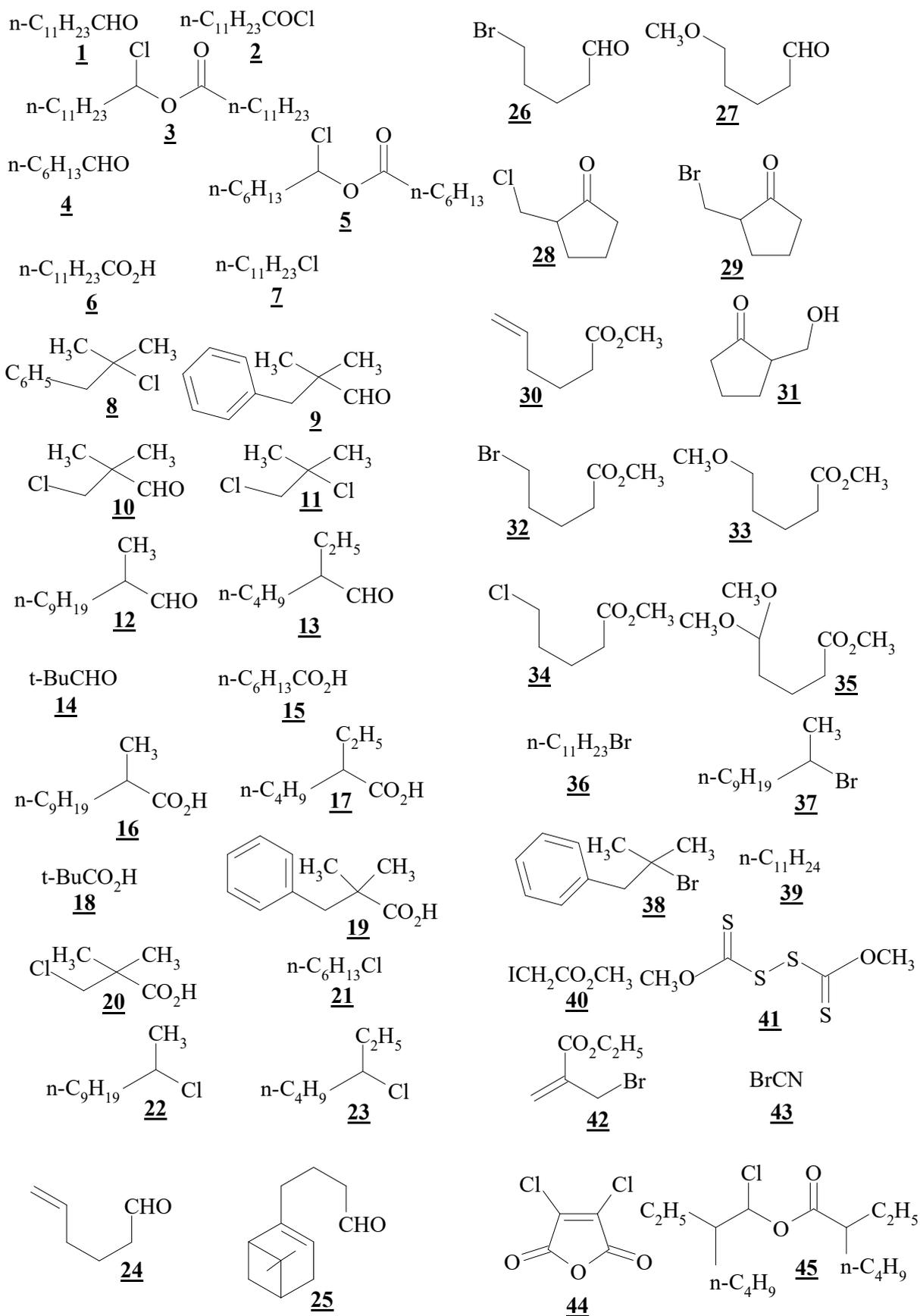
3. Conclusion

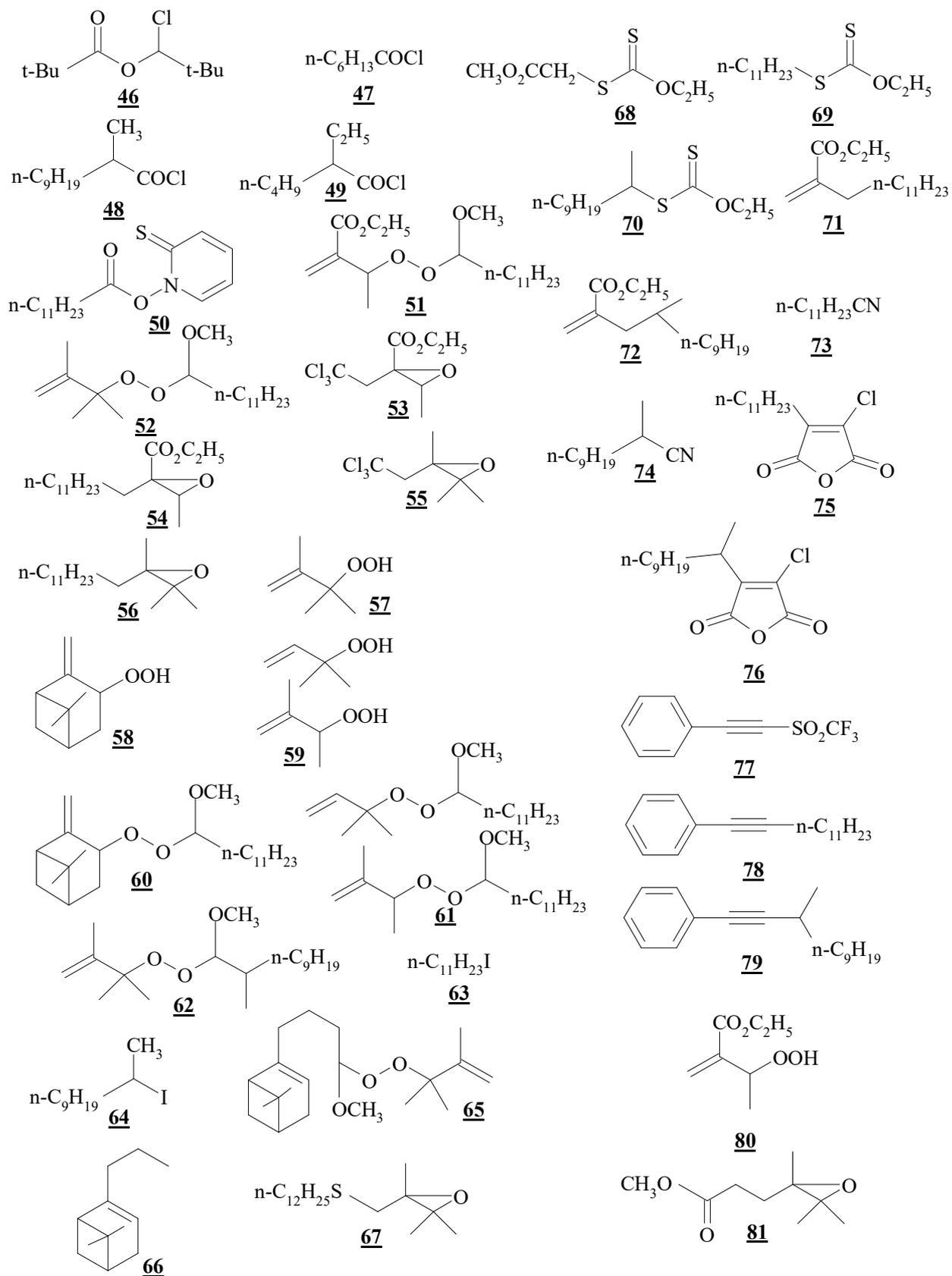
Les réactions sont rares, difficilement généralisables à d'autres modèles et de plus font appel à des conditions expérimentales parfois complexes à mettre en œuvre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Mohandas, T.P.; Mamman, A.S.; Madhavan Nair, P. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1187-1188.
- (2) Olah, G.A.; Welch, J. *J.Am.Chem.Soc.* **1978**, *100*, 5396-5402.
- (3) Stavber, S.; Planinsek, Z.; Zupan, M. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6095-6096.
- (4) Ohno, K.; Tsuji, J. *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, *90*, 99-107.
- (5) Walborsky, H.M.; Allen, L.E. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 823-824.
- (6) Dawson, D.J.; Ireland, R.E. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1899-1901.
- (7) Grigor'eva, N.Y.; Pinsker, O.A.; Semenovskii, A.V. *Bull.Acad.Sci.USSR* **1983**, *32*, 593-594.
- (8) Suggs, J.W. *J.Am.Chem.Soc.* **1978**, *100*, 640-641.
- (9) Zderic, J.A.; Bonner, W.A.; Greenke, T.W. *J.Am.Chem.Soc.* **1957**, *79*, 1696-1698.
- (10) Hawthorne, J.O.; Wilt, M.H. *J.Org.Chem.* **1960**, *25*, 2215-2216.
- (11) Wilt, J.W.; Abegg, V.P. *J.Org.Chem.* **1968**, *33*, 923-925.
- (12) Eschinazi, H.E.; Pines, H. *J.Org.Chem.* **1959**, *24*, 1369.
- (13) Nelson, S.J.; Detre, G.; Tanabe, M. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 447-450.
- (14) Atkinson, R.E.; Curtis, R.F.; Jones, D.M.; Taylor, J.A. *J.Chem.Soc.(C)*. **1969**, *16*, 2173-2176.

FORMULES





RESUME

Les réactions radicalaires des aldéhydes font intervenir le radical acyle. Ce radical peut soit réagir sur une molécule XY pour aboutir au produit carbonylé RCOX, soit par perte de CO donner le produit de décarbonylation RX par l'intermédiaire d'un radical alkyle. Une étude préliminaire avec le tétrachlorométhane ou le bromotrichlorométhane a montré qu'il était possible d'obtenir sélectivement l'halogénure d'acide et très difficile d'aboutir à l'halogénoalcane. Les peroxyacétals insaturés, synthétisés à partir des aldéhydes, forment lors de leur décomposition induite des radicaux alcoxyalcoyles qui par β -scission donnent des radicaux alkyles. Cette méthodologie a permis de réaliser diverses transformations fonctionnelles d'aldéhydes ($RCHO \rightarrow RX$ avec $X = Cl, Br, I, CN, \dots$).

MOTS-CLES

Radicaux
Peroxyacétals
Aldéhydes
Transformations fonctionnelles
Décompositions induites