CONDENSATION D'ALCENES AROMATIQUES AVEC DES ALDEHYDES CATALYSEE PAR DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS. III - CAS DES ALDEHYDES ALIPHATIQUES

R. EL GHARBI⁺, M. DELMAS^{*} et A. GASET

⁺Laboratoire de Synthèse et Physico-chimie Organique Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 3038 SFAX, Tunisie

Laboratoire de Chimie des Agroressources Institut National Polytechnique E.N.S.C. 118, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cédex, France (Received in France 8 November 1985)

Abstract - This experiment concerned the condensation of aromatic alkenes with aliphatic aldehydes. The use of ion exchanging catalysts promoted the heterocycle reaction and for the first time allowed the synthesis of polysubstituted 1,3-dioxacyclohexanes using alkyl chains of variable length.

L'étude de la condensation de l'acétaldéhyde <u>a</u> avec la double liaison éthylénique de substrats aromatiques naturels en présence de résines échangeuses d'ions ¹⁻³ a mis en évidence des différences marquantes de réactivité par rapport aux résultats observés avec le formaldéhyde ³.

Nous avons montré ^{1,2} que les paramètres influençant l'activité catalytique des échangeurs d'ions varient avec la nature de l'oléfine de départ. L'étude détaillée du système anéthole/acétaldéhyde n'ayant permis d'apprécier que les tendances générales de la réaction ; il est donc permis de penser que la substitution de l'acétaldéhyde par un autre aldéhyde complètera l'étude des effets de ces paramètres et permettra de déterminer pour chaque couple alcène/aldéhyde, les conditions de réactivité les plus favorables à la formation sélective du dioxa-1,3 cyclohexane correspondant.

Les aldéhydes aliphatiques autre que l'acétaldéhyde <u>a</u> dont nous allons examiner la réactivité en une suite logique aux travaux précédents ¹⁻³, ont fait l'objet de peu d'études ⁴⁻⁸. Elles ont toutes été réalisées en milieu homogène et ont mis en évidence l'extrême difficulté qu'il y a de réaliser avec ce type d'aldéhydes la synthèse de dioxa-1,3 cyclohexanes quelque soit l'alcène de départ.

Le contrôle de la réactivité des espèces cationiques intermédiaires 1^{-3} rendu possible par la présence d'échangeurs d'ions comme catalyseurs devrait, comme dans le cas de l'acétaldéhyde 1,2 modifier cet état de fait. C'est ce que nous nous proposons de montrer dans ce travail.

RESULTATS ET DISCUSSION

Réactivité des aldéhydes aliphatiques

Les essais préliminaires effectués sur quelques aldéhydes aliphatiques (propanal, butanal, hexanal...) dans les conditions optimales de condensation définies pour le système anéthole/acétaldéhyde ¹ font état d'une réactivité moindre de ces substrats aldéhydiques vis-à-vis de la double liaison éthylénique de l'anéthole.

Parmi les paramètres physicochimiques régissant cette réaction (solvant organique, nature de la résine, température, taux d'hydratation de la résine), seule une élévation de la température du système permet d'améliorer cette réactivité. C'est à 40°C que le système évolue de la meilleure façon vers le composé dioxannique (tableaux 1 et 2). Cette température permet d'obtenir un moyen terme entre d'une part la formation de l'hétérocycle et d'autre part les réactions secondaires de dimérisation de l'alcène 3 et de crotonisation de l'aldéhyde 1,12. Ces réactions parasites prennent de plus en plus d'importance au fur et à mesure que la température augmente. A 80°C, la proportion d'alcène transformé en dioxa-1,3 cyclohexane ne dépasse pas 26 %, le reste évoluant à travers le dimère vers la formation de polymères.

Bien que cette élévation de température concoure à une augmentation sensible de la réactivité, la formation du composé dioxannique reste malgré tout caractérisée par une cinétique lente¹⁰. Afin de réduire le temps de réaction nécessaire à la transformation quantitative de l'alcène, nous avons été amenés à augmenter la quantité de catalyseur.

Tableau I : Etude de la réaction :

	R,	$ \begin{array}{c} & & \\ \hline \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \hline & & \\ \hline \hline \\ \hline \\$													
R ₁	R ₂	R	Dioxa-I,3 cyclohexane	Rend X	enent ^{##}	Rapport des stéréoisomères A/B	Durée de réac- tion en heures								
:H ₃ 0	н	C2H5 n-C3H7 n-C-H-	1b 1c 1d	82 64 68	10 6 5	22/78 26/74 24/75	7 8 8								
		n-C ₅ H ₁₁	<u><u>1</u>e</u>	74	8	24/76	8								
0 - CM2	- n	^{C2ⁿ5 n-C3^K7 n-C4^K9}	20 2c 2d	59 63	4 5 5	25/75 27/73	10 12 12								
		^{n-C5H} 11 C2 ^H 5	<u>2e</u> <u>3b</u>	67 72	5	25/75 24/76	12 8								
н	сн ₃ 0	n-C ₃ H ₇ n-C ₄ H ₉ n-C ₅ H ₁₁	<u>3c</u> <u>3d</u> <u>3e</u>	71 70 78	7 8 10	28/72 30/70 24/76	10 10 10								

- Taux d'hydratation 410 mg eau/g de résine sèche sauf dans le cas <u>3</u> (480 g).
- ** X et Y désignent respectivement les pourcentages d'alcène transformés en composé dioxannique et en produits secondaires (dimère de l'alcène et polymères).

stéréoisomère A

stéréoisomère B

Tableau 2 : Etude de la réaction :

·-C=CH₂ R₂	4
---------------	---

ß

* SP120120 men H

	2.	R.	Dioxa-1,3	Rendemen	t ^{AA}	Rapport des	Durée de réac-		
	"1		cyclohexane	X Y		D/E	tion en heures		
	CH30	н	<u>46</u>	82	18		6		
² 2 ⁵	н	ᅄ	<u>50</u>	70	16	32/68	8		
- 6 4	СН30	Н	<u>4c</u>	73	15		10		
ⁿ⁻¹ 3 ⁿ 7	н	СН3	<u>5c</u>	76	10	30/70	10		
- 0 1	CH30	н	44	77	17		12		
ⁿ⁻⁰ 4 ⁿ 9	н	СНз	<u>5d</u>	70	10	29/71	12		
n-C5H11	СН30	н	<u>40</u>	70	20		12		
	н	· CH3	<u>5e</u>	68	13	32/68	12		

IRCHO

b-e

hexane, 40°C

- # Taux d'hydratation = 410 mg eau/g de résine sèche
- ## X : % dioxa-1,3 cyclohexane
- ### Pour les composés 6b-e seul le stéréoisomère à trois substituants équatoriaux se forme



Structure C



Comme il est logique de s'y attendre, la vitesse de transformation croît sans que la sélectivité de la réaction en composé dioxannique soit affectée. Contrairement au milieu acide homogène, une quantité plus importante de catalyseur ne modifie pas l'acidité du milieu 3 mais multiplie simplement le nombré de sites catalytiques où se déroule la réaction augmentant ainsi les possibilités de contact entre réactifs et groupes fonctionnels militant ainsi en faveur d'une meilleure réactivité. Cet avantage présenté par l'utilisation des échangeurs de cations par rapport aux acides solubles, dans la catalyse de cette réaction est à ajouter à ceux soulignés précédemment $^{1-3}$.

La réduction de la durée de la réaction permet par ailleurs d'éviter les dommages irréversibles que peut éventuellement subir l'échangeur d'ions sous l'effet prolongé de la température.

Par ailleurs, parmi les vinylbenzènes que nous avons condensés avec l'acétaldéhyde, seuls le méthoxystyrène et l'ac-méthylstyrène réagissent avec les aldéhydes supérieurs ¹⁰.

Le fait que seuls les alcènes dont la double liaison éthylénique est suffisamment activée par un groupement électrodonneur manifestent une réactivité vis-ā-vis des homologues supérieurs de l'acétaldéhyde, incite à penser qu'une différence nette de comportement réside au niveau de la formation de l'entité électrophile issue de la protonation de ces derniers. Il est en effet probable que l'allongement des chaînes alkyles qui se traduit dans nos conditions d'expérimentation par un ralentissement de la diffusion des aldéhydes aliphatiques dans le polymère, génant ainsi la formation des entités réactives, soit pour une large part à l'origine de la diminution de la réactivité. Nous avons en effet montré ¹¹ que la diffusion des réactifs à l'intérieur du polymère joue un rôle capital lorsque la réaction est effectuée dans un milieu hétérogène. La facilité de migration de l'aldéhyde vers les sites actifs, compte tenu du phénomène de diffusion compétitive ¹¹ diminue progressivement en passant de l'acétaldéhyde à l'hexanal. Dans ce dernier cas par exemple, le coefficient de partage de l'aldéhyde entre les deux phases du milieu réactionnel n'est certainement pas à l'avantage du polymère si l'on considère qu'un réactif comme l'hexanal, de par sa structure aliphatique, présente moins d'affinité pour le reseau macromoléculaire dans son ensemble (support et groupes fonctionnels) ^{3,12} que pour l'hexane. Ceci a pour conséquence de diminuer la concentration de l'aldéhyde dans l'environnement des groupes fonctionnels et par suite de ralentir l'évolution du système.

Ce phénomène présente en revanche un effet positif au niveau de la sélectivité puisque les pertes en aldéhyde par voie de crotonisation diminuent progressivement en passant de l'acétaldéhyde à l'hexanal.

Orientation stéréochimique des condensations

Les données du tableau 2 ne montrent aucune modification de la stéréochimie de la réaction par rapport aux résultats obtenus avec l'acétaldéhyde à 40°C. La transformation du méthoxystyrène conduit essentiellement à l'isomère où les trois substituants de l'hétérocycle sont équatoriaux.

Les dioxa-1,3 cyclohexanes <u>4b</u> et <u>5e</u> (tableau 3) sont obtenus par contre, sous forme d'un mélange de deux stéréoisomères correspondant aux structures décrites précédemment ².

Il faut noter par contre que, lorsque la réaction est effectuée à température ordinaire, contrairement à ce que nous avons observé dans le cas de l'acétaldéhyde, la formation des dioxa-1,3 cyclohexanes $\underline{4b}$ à $\underline{4e}$ reste toujours stéréosélective. L'isomère à substituant axial en 6 ne se forme pas à l'exception du cas du propanal (composé $\underline{4b}$) où il apparaît dans de faibles proportions (5 %). Ceci n'est pas surprenant si l'on considère les contraintes stériques qui découleraient de la présence d'une chaine alkyle en 6 dans une orientation axiale.

En ce qui concerne les dioxa-1,3 cyclohexanes issus des propénylbenzènes (tableau 1), nous avons remarqué également l'absence de l'isomère à substituant axial en 6 aussi bien à température ordinaire qu'à 40°C. Les deux isomères obtenus diffèrent par l'orientation du méthyle en 5, le composé à méthyle axial étant majoritaire ; un tel phénomène est attribuable à une évolution de la réaction sous contrôle cinétique. En effet la réaction de stéréoisomérisation étudiée dans un précédent mémoire ² n'apparaît pratiquement pas. Même en plaçant le mélange de dioxa-1,3 cyclohexanes stéréoisomères purifié au contact de la résine à 50°C, l'équilibration reste très limitée.

снр-{(٢	_∕⊃ <u>²►•</u>			сн4 но-{(€	- - -	* Déplacements chimiques en ppm mesurés à partir des spectres
		6H	2	6H	4	6H	6	c)	•5	enregistrés dans CDCl ₃ par rapport au TMS utilisé comme
Composé	R	A	B	A	В	ARR	B	A .	в	référence interne.
<u>1b</u>	C.,H.,	4,63	4,67	4,07	4,76	3,27	3,67	0,58	0,64	¥# Massif centré å :
<u>lc</u>	n-C3H7	4,71	4,72	4,07	4,74	3,28	3,67	0,58	0,65	
14	n-C_Ha	4,68	4,72	4,05	4,75	3,29	3,73	0,58	0,65	
<u>le</u>	n-C5H11	4,68	4,71	4,07	4,75	3,30	3,78	0,58	0,64	
<u>2b</u>	C.2.H.5	4,62	4,65	4,03	4,71	3,25	3,67	0,59	0,64	
<u>2c</u>	n-Cally	4,68	4,71	4,03	4,73	3,30	3,78	0,59	0,66	structure A
2d	n-CaHo	4,67	4,70	4,04	4,74	3,28	3,76	0,60	0,67	
<u>2e</u>	n-C5H11	4,68	4,71	4,04	4,73	3,29	3,76	0,58	0,66	∽ /₂
36	Calle	4,64	4,68	4,07	4,75	3,28	3,75	0,59	0,65	Ar Zo Z
3c	n-C,H,	4,69	4,71	4,06	4,74	3,29	3,77	0,58	0,65	
30	n-CAHa	4,69	4,72	4,06	4,75	3,31	3,78	0,60	0,68	structure B
3e	n-C5H11	4,69	4,74	4,07	4,75	3,33	3,80	0,60	0,70	
<u> </u>	1	I		i <u> </u>		<u> </u>				AL - 20

Tableau 3 : [#]Données RMN ¹H relatives aux dioxa-1,3 cyclohexanes <u>1b-e</u>, <u>2b-e</u>, et <u>3b-e</u>

De telles observations expérimentales peuvent s'interpréter en considérant des possibilités de contact très limitées entre le composé dioxannique et les groupes acides. L'allongement des chaines hydrocarbonées augmente la solubilité du composé dioxannique dans l'hexane ce qui facilite le rôle "extracteur" du solvant et limite le temps de séjour du produit de la réaction dans l'environnement des sites actifs de la résine.

Si l'on se réfère au schéma réactionnel proposé pour la réaction de stéréoisomérisation ², il y a lieu de penser également que la formation de l'entité électrophile R-CH-OH devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone du groupement R augmente. Nous avons déjà vu que le réseau macromoléculaire, de par sa forte concentration en groupes fonctionnels ajoutée à la présence de molécules d'eau dans l'environnement de ces derniers, joue un rôle important au niveau de la solvatation des espèces ioniques. La diminution progressive de l'affinité entre la chaîne alkyle et un tel milieu affecte certainement la solvatation de l'entité R-CH-OH et de ce fait défavorise sa formation. Cet effet sera repris lors de la discussion du mécanisme, proposé pour cette stéréoisomérisation, dans un cadre plus général en prenant en compte les résultats et les interprétations relatifs au comportement des aldéhydes aromatiques dans le cadre de cette réaction.

L'allongement de la chaîne alkyle a certes par rapport aux résultats observés avec l'acétaldéhyde ^{1,2} une double incidence limitante sur la réactivité des espèces intermédiaires et la stéréochimie de la réaction.

Cette modification structurale de l'aldéhyde, rédhibitoire en milieu acide homogène, n'est plus un obstacle majeur dans nos conditions de réaction, la formation de l'hétérocycle dioxannique étant pribilégiée au détriment des réactions secondaires, ce qui permet, pour la première fois, la synthèse de dioxa-1,2 cyclohexanes à partir d'aldéhydes aliphatiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

La synthèse des dioxa-1,3 cyclohexanes suit un protocole opératoire général identique à celui précédemment rapporté², l'acétaldéhyde étant remplacé par ses homologues supérieurs. La durée et la température de chaque réaction sont précisées dans les tableaux 1 et 2. Les spectres RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Brucker WH 90 et les spectres

RMN du carbone 13 sur un appareil Brucker WP 60.

Les différents dioxa-1,3 cyclohexanes que nous avons synthétisés n'étant pas décrits dans la littérature, nous allons discuter l'interprétation des données RMM lH et ¹³C qui ont permis l'élu-cidation de leur structure.

L'intégration des signaux des protons du groupement méthyle en 5 permet le dosage des stéréoisomères A et B et confirme les résultats issus de l'analyse chromatographique. Pour les composés 5b-e, le dosage est effectué à partir de l'intégration des signaux du proton en position 2 de T'hétérocycle.

Résonance Magnétique Nucléaire du proton

Les résultats rapportés dans les tableaux 3, 4 et 5 donnent l'ensemble des déplacements chimi-

Les résultats rapportes dans les tabléaux 3, 4 et 5 donnent l'ensemble des deplacements chimi-ques et constantes de couplage des différents protons de l'hétérocycle. Le signal du proton en position 2 se présente sous forme d'un triplet dû au couplage avec les protons méthyléniques en c. La comparaison des valeurs des déplacements chimiques de ce proton à celles relevées pour les dérivés dioxanniques issus de l'acétaldéhyde montre que la substitution du méthyle en 2 par un groupement alkyle (C2H5...C5H1) provoque un blindage de l'ordre de 0,20 ppm. Ce déplacement vers les champs forts est également observé pour le proton en position 6. Quant au proton en position 4, sa résonance n'est que très faiblement perturbée par cette modification structurale.

Tableau 4. *Constantes de couplage (Hz) relatives aux dioxa-1,3 cyclohexanes 1b-e, 2b-e et 3b-e



Comerch	JHZ -	H2'	JH4 -	н5	JH5	- H ₅ '	J _{M5}	- H6	J _{H6}	- 1161
compose	A	В	A	P	٨	B	A	B	A	B
<u>1b</u>	5.0	5.0	10	2,5	7.0	7.0	_	2,25		5,5
<u>lc</u>	5,0	5,25	9,5	2,25	6,5	7,0		2,25		6,0
<u>14</u>	5,5	5,0	10	2,25	6,25	7,25		2,5		6,25
<u>1e</u>	5,0	5,5	10	2,25	6,5	7,0	I	2,5		6,5
2b	5,5	5,0	10	2,25	6,5	7,0		2,5		6,5
2c	5,5	5,5	10	2,5	6,25	7,25		2,5		6,0
2d	5.0	5,5	10	2,5	6,25	7,0		2,25		6,25
<u>2e</u>	5,0	5,5	10	2,25	6,25	6,5		2,5		6,5
36	5,25	5,0	9,75	2,25	6,5	6,5		2,5		6,25
<u>3c</u>	5,0	5,5	9,5	2,0	6,0	7,0		2,25		6,0
<u>3d</u>	5,0	5,5	9,5	2,25	6,5	7,0		2,5		6,5
30	5.0	5,5	9,5	2,25	6.5	7,0		2,5		6,5

Structure A :

Structure B :

Spectres enregistrés dans CDCl₃.

Tableau 5 : [#]Données RMN ¹H relatives aux dioxa-1,3 cyclohexanes 6b-e et 8b-e

04	₩~-{{)}-{		() ~~	
Composé	R	6H2	sH4014184	6H6	6X 🤐
60	C2H5	4,88	4,65	3,88	7,04
60	n-C3H7	4,70	4,60	3,70	7,01
64	n-C4H9	4,76	4,66	3,71	7,07
68	n-C5H11	4,91	4,61	3,85	7,07
<u>ab</u> { ^C	с ₂ н ₅	4,93	1,56	3,71	7,30
₀		4,46	1,40	3,40	7,30
<u>8c</u> { ^C	n-C3 ^H 7	4,96	1,58	3,80	7,30
□		4,50	1,42	3,42	7,30
<u>a</u> d { ^c	n-C ₄ Kg	5,0	1,59	3,82	7,35
₀		4,51	1,42	3,47	7,35
<u>8a</u> { ^C _D	n-C5H11	4,99 4,50	1,59	3,83 3,49	7,31 7,31

Structure C :

10-

Structure D :

* Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm à partir des spectres enregistres dans CDC13 en prenant le TMS comme référence interne.

se 6X correspond au déplacement chimique moyen des protons aromatiques.

Les signaux des protons méthyléniques des chaînes alkyles se présentent sous forme de massifs très élargis qui recouvrent les signaux des protons en position 5 ce qui ne permet pas d'accéder aux déplacements chimiques de ces derniers. Toutefois, pour la série des dioxa-1,3 cyclohexanes 5b-e à groupe phényle axial en 4 (configuration D), le proton équatorial en 5 est suffisamment déDlindé pour pouvoir localiser sa résonance (ô5e = 2,35 ppm; j5e-5a = -13,5 Hz; J5e-6a = 2 Hz). Pour les dérivés dioxanniques substitués en 5 de structure B, l'analyse des signaux des protons en 4 et 6 permet d'évaluer les constantes de couplage vicinales JH4-H5 et JH5-H6. Les valeurs rapportées au tableau 4 sont en accord avec l'orientation áviale du méthyle en position 5. Dans le cas des stéréoisomères de configuration A, l'orientation équatoriale de ce méthyle est confirmée uniquement par la valeur de la constante de couplage vicinale du us. En effet le proton 6 constitue avec

uniquement par la valeur de la constante de couplage J_{H4-H5} . En effet le proton 6 constitue avec les protons méthyliques en α et le proton en 5 un système non dégénéré difficilement interprétable. Il résonne sous forme d'un massif complexe ce qui ne permet pas de localiser de façon précise sa résonance et d'évaluer les constantes de couplage correspondantes.

Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

- Dioxa-1,3 cyclohexanes substitués en 5 lb-e, 2b-e, 3b-e

Les spectres ont été analysés (tableau 6) en tenant compte des résultats rapportés précédemment (1-3) et ceux relevés dans la littérature relatifs aux chaînes alkyles (13).

Les déplacements chimiques des carbones des groupements aryles sont très peu sensibles à la nature des substituants en positions 2 et 6 de l'hétérocycle, nous avons relevé pratiquement les mêmes valeurs que celles obtenues pour les dioxa-1,3 cyclohexanes triméthylés. Pour toute la série des composés de structure A, le méthyle en 5 résonne vers 12,3 ppm ce qui

confirme sans ambiguité l'orientation équatoriale attribuée à ce substituant. Ceci montre égale-ment que la nature du substituant en 6 n'a aucune influence sur cette résonance puisque nous obtenons la même valeur que pour les dérivés dioxanniques non substitués ou substitués par un groupe méthyle dans cette position (2,19). Lorsque le méthyle est axial (structure B), la résonan-ce devient sensible à la présence du substituant alkyle en 6, sans qu'elle soit influencée par la longueur de la chaîne

Les déplacements chimiques des carbones des chaînes alkyles en 2 et 6 ne varient pratiquement pas lorsque l'on passe de la configuration A à la configuration B. Les différents signaux ont été attribués en considérant un effet déblindant plus important en position 2 qu'en position 6.

.....

Tableau 6.	Déplacements substitués en	chimiques n 5	en ppm	(CDC1 ₃ /TMS)	des	carbones	des	dioxa-1,3	cyclohexanes

₩ 0- √		è.		\checkmark		k ∽		снус но- <u>Зb-е</u>	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	$\frac{1}{2}$	_				сн,	сн,		
	۵C	2	8C.4			sC ₅	'	^{6C} 6	1	ent Por	sition	2		ſ	Po	sition	6	i
Composé	•	8	A	8	A	В	٨	B	sc'1	^ه د'	6C3	٥C4	٥C5	6C1	6C2	¢03	6C4	6C5
<u>1b</u>	102.8	103,2	85,0	81,2	40,2	36,7	83,5	81,8	28,2	9,8				25,7	8,4			
<u>1c</u>	101,8	102,0	85,0	81,4	40,5	37,2	81,9	80,5	18,5	35,1	14,0			17,6	35,1	14,0		
14	102,0	102,6	85,0	81,4	40,7	37,2	83,6	80,5	27.4	34,8	22,7	14,1		26,3	32,7	22.7	14,1	1
<u>1e</u>	102,1	102,6	84,7	81,4	40,6	37,3	82,9	80,5	25,2	35,1	32,9	22,7	14,1	23,8	35,1	31,9	22,7	14,1
2b	102,7	103,1	85,2	81,3	40,0	37,0	83,1	81,7	27,9	9,5				25,8	8,3			
2c	101,8	102,3	85,2	81,4	40,4	37,1	81,9	80,1	08,4 118,8	35,1	14,1			17,4	35,1	14,1		
2d	102.1	102.5	85.3	81.4	40.4	37.3	82.1	80,4	27.8	34,8	22.7	14,1		26,3	32,6	22.7	14,1	
20	102,0	102,5	85,0	81,4	40,4	37,3	83,7	80,3	25,2	35,0	32,8	22,6	14,1	23,8	35,0	31,8	22,6	14,1
30	102,9	103,2	84,6	81,4	40,0	36,9	83,3	81,8	28,1	9,8				25,8	8,3			
<u>3c</u>	102.2	103.0	85,0	81,5	40,1	37,1	81,9	80,3	18.6	35.0	14,0			17,6	35,0	14,0		
3d	102,1	102,6	85,1	81,5	40,5	37,3	83,7	80,5	27 4	34,7	22,7	14,1		26,4	32,6	22.7	14,1	
<u>3e</u>	102,1	102,6	84,9	81,5	40,5	37,3	83,5	80,5	25,2 24,8	35,0	32,8	22,7	14,0	23,9	35,0	31,8	22,7	14,0

* Pour tous les composés le méthyle en 5 résonne à 12,3 ppm lorsqu'il est équatorial et entre 5,6 et 5,9 ppm lorsqu'il est axial.

** La valeur supérieure correspond à la structure A.

En ce qui concerne les carbones hétérocycliques, l'attribution des signaux, aisée pour les carbones C₂ et C₅, est plus difficile pour C₄ et C₆. Le passage des composés méthylès en 2 et 6 à leurs homologues substitués par un groupement alkyle dans les mêmes positions, induit un déblin-dage de 3 à 4 ppm pour C₂ et un déblindage pour C₅ compris entre 1 et 2 ppm. Néanmoins, les domai-nes de résonance de ces carbones restent suffisamment différents de ceux des autres carbones du cycle dioxannique pour pouvoir attribuer sans ambiguité à chacun d'eux le signal correspondant. Par contre, pour C4 et C6, l'allongement des chaînes alkyles provoque un rapprochement des

1196

résonances de ces deux carbones. Leurs signaux apparaissent dans la région 82-85 ppm pour les composés de structure A et entre 80 et 82 ppm dans le cas de la structure B.

Nous avons constaté que dans toute la série des composés de structure A, l'augmentation du nombre de carbones des chaînes alkyles ($R = C_2H_5 a R = C_5H_1$) n'induit aucun déplacement significatif du signal situé vers 85 ppm alors que la position de l'autre signal varie selon la longueur de la chaîne (83,3 ppm pour $R = C_2H_5$ et 81,9 pour $R = n-C_3H_7$). Nous pouvons donc logiquement conclure que l'allongement des chaînes alkyles n'influence pas la résonance du carbone C4 auquel nous attribuons le signal à 85 ppm mais perturbe sensiblement celle de C6. Le même phénomène est observé dans la série de structure B.

Il faut noter enfin que les effets provoqués par l'allongement des chaînes alkyles que nous venons de rapporter et de discuter sont également observés pour les composés 4b-e et 5b-e. Les résultats obtenus (tableau 7) sont en accord avec les données de la littérature et confirment l'attribution des structures effectuées en RMN du proton.

Tableau 7. Déplacements chimiques en ppm (CDCl₃/TMS) des carbones des composés 6b-e et 8b-<u>e</u>[#]



* Le méthyle en 4 résonne à 23,4 ppm lorsqu'il est axial (structure C) et à 34,5 ppm lorsqu'il est équatorial (structure D).

REMERCIEMENTS

Ce travail fait partie d'un programme de recherche de la D.G.R.S.T. que les auteurs tiennent à remercier. Ils remercient également la Société BAYER par l'intermédiaire de Monsieur DROGERYS pour la fourniture des échangeurs d'ions.

REFERENCES

1 - R. EL GHARBI, M. DELMAS et A. GASET, Tetrahedron (part I), 39, 613 (1983).

- 2 R. EL GHARBI, M. DELMAS et A. GASET, Tetrahedron (part II), 39, 2953 (1983).
- 3 M. DELMAS et A. GASET, J. Mol. Catal., 14, 269 (1982), 17, 35 et 51 (1982).
- 4 W.S. EMERSON, J. Org. Chem., 10, 464 (1945).
- 5 R. LOMBARD et J. ADAMS, Bull. Soc. Chim., 1216 (1954).
- 6 M.G. SAFAROV, N.G. NIGMATULLIN et V.D. KOMISSAROV, React. Kinet. Catal. Lett., 3, 443 (1975).
- 7 M.G. SAFAROV, N.G. NIGMATULLIN, N.G. IBATULLIN et S.R. KAFIROV, Dokl. Adad. Nauk SSSR, Ser Khim. 8 - M.G. SAFAROV, N.G. NIGMATULLIN et U.D. KOMISSAROV, Izv. Adad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 5, 1154
- (1976).
- 9 M. COSSU et E. UCCIANI, Bull. Soc. Chim., 1887 (1975).
- 10 R. EL GHARBI, M. DELMAS et A. GASET, Synthesis, 361 (1981).

11 - R. EL GHARBI, M. DELMAS et A. GASET, Chimia, <u>35</u>, 478 (1981).
12 - D.J. PIETRZYK, C.R.C. Crit. Rev. Anal. Chem., <u>6</u>, 131 (1976).
13 - E.B. REITMAIER, G. HAAS et W. VOELTER, Atlas of Carbon 13 NMR data, Heyden, London, (1979).
14 - F.L. ELIEL, V.S. RADO, F.W. VIERMAPPER et G.Z. JUARISTI, Tetrahedron Lett., 4339 (1975).