

67. Etude de quelques produits d'addition de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al

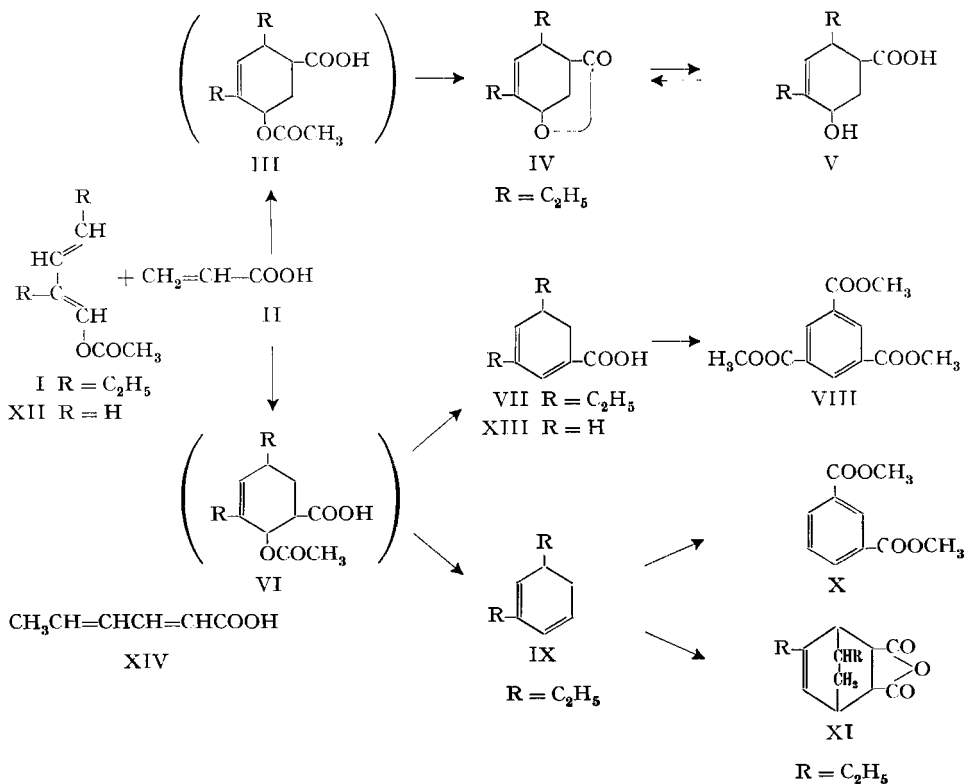
par **Pierre-Yves Blanc**

(12 I 61)

Dans une publication précédente¹⁾, nous avons décrit les composés d'addition résultant de la synthèse diénique entre quelques énoylacétates d'aldéhydes non saturés en α , β et l'anhydride maléique, et leur évolution sous l'action de divers procédés de désacyloxylation, ainsi que leur déshydrogénation.

Dans ce mémoire, nous étudierons plus particulièrement l'action, sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al (I), des philodiènes suivants: l'acide acrylique (II), l'acroléine (et le diacétate de son hydrate) et le crotonal comme représentant d'aldéhydes non saturés en α , β , ainsi que les maléate et fumarate de méthyle.

a) *Acide acrylique (II) et I.* Lorsqu'on chauffe à reflux 12h des quantités équimolaires de I et II dans le toluène comme solvant, on obtient un mélange des composés suivants: l'ester interne de l'acide diéthyl-2,4-hydroxy-5-tétrahydro-1,2, 5, 6-ben-



¹⁾ P. Y. BLANC, *Helv.* 44, 1, (1961).

zoïque (IV), l'acide diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzoïque (VII) et le diéthyl-1,3-cyclohexadiène-2,4 (IX).

Les acides tétrahydrobenzoïques III et VI, qui résultent d'une synthèse diénique où I agit comme diène et II comme philodiène, n'ont pas été isolés, mais semblent jouer le rôle de produits intermédiaires.

Le composé IV donne par hydrolyse un hydroxyacide cyclénique V à une fonction acide, facilement titrable, et deux hydrogènes actifs, déterminés selon ZEREWITNOFF. Sous l'action de l'anhydride acétique, V est aisément lactonisé avec régénération de IV. Nous pouvons en conclure²⁾ que dans le composé V les groupements acide et alcool sont vraisemblablement fixés sur le cycle dans les positions indiquées et que IV est une γ -lactone. Car avec des modèles selon STUART on voit qu'une lactonisation ne pourrait pas avoir lieu si les groupements fonctionnels qui y participent se trouvaient en position β l'un par rapport à l'autre (COOH et OH en position «ortho» sur le cycle). En outre, une β -lactonisation n'a pas été observée dans le cas des acides hydroxylés possédant un cycle hydroaromatique, tandis que la littérature donne plusieurs exemples de la formation de γ -lactones de ce type³⁾.

La structure du composé VII a été établie de la façon suivante: par déshydrogénation au soufre VII conduit à l'acide diéthyl-3,5-benzoïque⁴⁾ qui par oxidation donne l'acide trisémiqne et finalement, par estérification par le diazométhane, l'ester triméthylque correspondant VIII.

Le composé IX, troisième constituant du mélange réactionnel, résulte d'une décarboxylation et d'une désacétoxylation de VI. En effet, on observe déjà pendant le chauffage à reflux la formation de CO₂. La présence de deux doubles liaisons en conjugaison dans le composé IX a été mise en évidence par le fait que, d'une part, il y a formation d'un produit d'addition avec l'anhydride maléique (XI) et, d'autre part, que le spectre d'absorption UV. présente un maximum vers 260 m μ (caractéristique pour les cyclohexadiènes conjugués⁵⁾). La déshydrogénation de IX conduit au diéthyl-1,3-benzène. L'oxydation permanganique et l'estérification de l'acide formé donne finalement l'isophtalate de méthyle (X). IX n'est pas décrit dans la littérature; on y trouve, par contre, la description de deux autres diéthyl-cyclohexadiènes⁶⁾.

Lorsqu'on fait agir l'acide acrylique sur l'énolacétate du crotonal (XII), on n'observe pas de décarboxylation comme dans le cas précédent. Par contre, on obtient entre autre l'acide dihydro-2,3-benzoïque (XIII)⁷⁾. Ce dernier résulte, comme le composé VII, d'une désacétoxylation du produit normal d'addition, et se transforme facilement en acide benzoïque par chauffage à ébullition prolongée avec l'eau.

²⁾ O. WICHTERLE & M. HUDLICKY, Coll. Trav. chim. Tchecosl. 12, 564 (1947).

³⁾ O. ASCHAN, Liebigs Ann. Chem. 271, 249 (1892); W. H. PERKIN & G. TATTERSALL, J. chem. Soc. 91, 488 (1907); W. H. PERKIN & G. TATTERSALL, *ibid.* 95, 187 (1909); A. V. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. 266, 191 (1891).

⁴⁾ H. R. SNYDER, R. R. ADAMS & A. V. MCINTOSH, J. Amer. chem. Soc. 63, 3280 (1941).

⁵⁾ A. E. GILLAM & E. S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, p. 98, Londres 1957.

⁶⁾ E. E. BLAISE & M. MAIRE, Bull. Soc. chim. France [4], 3, 420 (1908); G. F. WOODS & R. E. PLAPINGER, J. Amer. chem. Soc. 73, 5603 (1951); G. G. HENDERSON & R. BOYD, J. chem. Soc. 99, 2161 (1911).

⁷⁾ A. EICHENGRÜN & A. EINHORN, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2886 (1890); A. EINHORN, *ibid.* 26, 454 (1893); A. D. PETROV & A. V. KULIKOVA, Chem. Abstr. 47, 5905i (1953).

Le composé VI, ne possédant qu'une double liaison isolée, ne présente aucun maximum d'absorption UV. entre 215 $m\mu$ et 350 $m\mu$. A titre de comparaison, nous avons examiné deux autres cyclohexènes: le carboxy-1-triméthyl-3, 4, 6-cyclohexène-3⁸⁾ et le carboxy-1-diméthyl-3,4-hydroxy-1-cyclohexène-3⁸⁾. Aucun maximum d'absorption n'a été observé dans cette région.

Les acides dihydrobenzoïques VII et XIII sont caractérisés par deux doubles liaisons conjuguées entre elles et avec une fonction carboxyle. Il en résulte un maximum d'absorption UV. qui, par rapport à celui des cyclohexadiènes-1,3 correspondants, est déplacé d'environ 30 $m\mu$ vers le visible sous l'effet de la fonction acide. L'écart entre l'emplacement du max. d'absorption du cyclohexadiène-1,3 ($\lambda_{max.} = 256,5 m\mu$) et celui de l'hexadiène-2,4 ($\lambda_{max.} = 227 m\mu$) est environ 30 $m\mu$ et peut être attribué à l'effet de cyclisation. Dans le cas de l'acide sorbique (XIV) nous rencontrons un exemple d'un composé non cyclique, mais possédant comme VII et XIII deux doubles liaisons et une fonction carboxyle en conjugaison. Son max. d'absorption se situe à 261 $m\mu$. Si l'on tient compte de l'effet de cyclisation, le composé cyclique correspondant devrait posséder un max. vers 291 $m\mu$. En effet, nous observons chez XIII un max. à 290 $m\mu$.

Les bandes d'absorption dans l'UV. des différents composés que nous avons examinés sont énumérés au tableau I. Comme autre terme de comparaison, nous y avons ajouté encore l'acide méthyl-2-dihydro-2,3-benzoïque⁹⁾.

Tableau I. Bandes d'absorption UV. de quelques composés diéniques et aromatiques (spectrophotomètre BECKMAN DU)

Composé	λ_{max} en $m\mu$ ($\log \epsilon_{max}$)	Solvant
hexadiène-2,4 ¹⁰⁾	227 (4,35)	hexane
cyclohexadiène-1,3 ¹¹⁾	256,5 (3,90)	hexane
diéthyl-1,3-cyclohexadiène-2,4	260 (3,63)	heptane
diéthyl-1,3-benzène	272 (2,33) 268 (2,26)	heptane
	264 (2,37) 258 (2,25)	
acide sorbique ¹²⁾	261 (4,41)	hexane
acide dihydro-2,3-benzoïque	290 (3,76)	heptane
acide méthyl-2-dihydro-2,3-benzoïque	293 (3,62)	heptane
acide diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzoïque	299 (3,50)	heptane
acide benzoïque	284 (2,96) 275 (3,02)	heptane
	231,5 (4,09)	
acide diéthyl-3,5-benzoïque	295 (3,22) 286 (3,26)	heptane
	238 (4,16)	

b) Acroléine (XV), diacétate d'allylidène (XVIII) et crotonal (XXI) resp., et I. La synthèse diénique entre I et les aldéhydes non saturés en α , β conduit aux tétrahydrobenzaldéhydes substitués. Ces derniers doivent donner, par élimination d'une molécule d'acide acétique, les dihydrobenzaldéhydes correspondants. A titre d'exemples,

⁸⁾ J. MONNIN, *Helv.* 41, 2112 (1958).

⁹⁾ P. Y. BLANC, *Helv.* 41, 625 (1958).

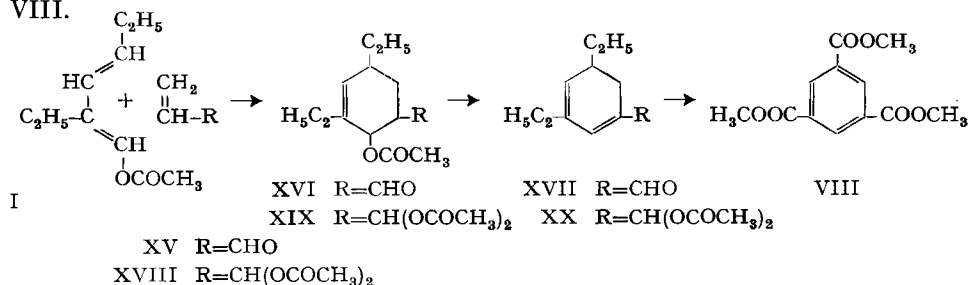
¹⁰⁾ H. BOOKER, L. K. EVANS & A. E. GILLAM, *J. chem. Soc.* 1940, 1453.

¹¹⁾ V. HENRI & L. W. PICKETT, *J. chem. Physics* 7, 439 (1939).

¹²⁾ K. W. HAUSSER, R. KUHN, A. SMAKULA & M. HOFFER, *Z. physikal. Chem. B* 29, 371 (1935).

nous avons choisi les philodiènes suivants: l'acroléine (XV), le diacétate d'allylidène (XVIII) et le crotonal (XXI). Les composants sont chauffés, en quantités équimolaires ou avec un excès de philodiène, pendant plusieurs heures à 140-180°. La séparation du mélange réactionnel s'effectue par distillation. Nous avons régulièrement isolé, à côté du produit normal de synthèse diénique (composé acétoxylé), le composé désacétoxylé correspondant.

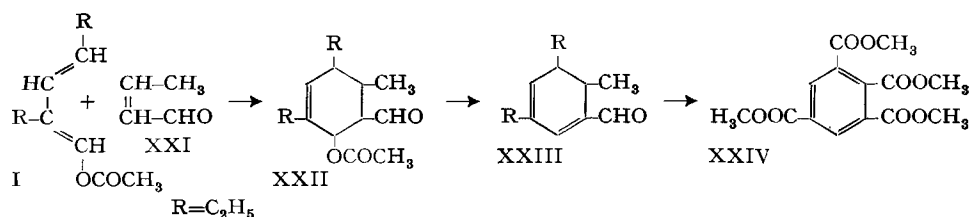
Dans le cas de l'acroléine (XV), il s'est formé l'acétoxy-2-diéthyl-3,5-tétrahydro-1, 2, 5, 6-benzaldéhyde (XVI) et le diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII). Conformément à la règle d'ALDER¹³, la fonction carbonyle dans le composé XVI est voisine du groupement acétoxy. XVII est oxydé en acide diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzoïque; ce dernier est déshydrogéné en acide diéthyl-3,5-benzoïque, dont l'oxydation par KMnO_4 donne l'acide trimésique, identifié à l'aide de son ester méthylique VIII.



Lorsqu'on remplace l'acroléine par le diacétate d'allylidène (XVIII), on obtient les composés XIX et XX. Comme dans le cas précédent, l'addition se fait en position «ortho». L'action de l'acide chlorhydrique sur XIX provoque simultanément une désacétoxylation et une hydrolyse et conduit à XVII. Après oxydation de la fonction carbonyle, déshydrogénéation, oxydation des groupes alcoyles et estérification, ce dernier donne, finalement, l'ester méthylique VIII de l'acide trimésique.

Avec le crotonal (XXI) il se forme l'acétoxy-2-diéthyl-3,5-méthyl-6-tétrahydro-1, 2, 5, 6-benzaldéhyde (XXII) et le diéthyl-3,5-méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XXIII). Ce dernier composé possède dans l'UV. une bande d'absorption caractéristique d'une structure diénique en conjugaison avec une fonction carbonyle. Comme dans les cas précédents, il semble que la fonction carbonyle du philodiène vienne se placer en position «ortho» par rapport au groupement acétoxy de l'énolacétate. XXIII peut être transformé en ester méthylique du tétracarboxy-1, 2, 3, 5-benzène (XXIV).

Les composés désacétoxylés XVII et XXIII sont caractérisés par la présence de deux doubles liaisons en conjugaison avec une fonction aldéhydique libre. Par rapport



¹³) K. ALDER, M. SCHUMACHER & O. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. 564, 79 (1949).

au cyclohexadiène, leurs maximums d'absorption dans l'UV. doivent être déplacés vers le visible sous l'effet de la fonction carbonyle. Comme l'hexadiène-2,4-al-1 possède un max. d'absorption vers 263 m μ ¹⁴), le max. du composé cyclique correspondant doit se situer, si l'on tient compte d'un effet de cyclisation de 30 m μ comme dans le cas des acides dihydrobenzoïques, vers env. 293 m μ . Cette prévision est en bon accord avec nos observations. Ainsi, nous avons trouvé pour le méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde⁹) un max. à 295 m μ . Quant aux composés XVII et XXIII, substitués par plusieurs groupes alcoyles possédant un faible effet bathochrome¹⁵), leurs max. d'absorption se situent à 303 et 302 m μ . A titre de comparaison, signalons le safranal¹⁶), dont le max. se trouve également vers 300 m μ (v. tableau II).

Tableau II. Spectres d'absorption UV. de quelques dihydro-2,3-benzaldéhydes

Composé	λ_{max} en m μ (log ϵ_{max})	Solvant
hexadiène-2,4-al-1 ¹⁴)	263 (4,43)	hexane
méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde ⁹)	295 (3,99)	heptane
diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII)	303 (3,80)	heptane
diéthyl-3,5-méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XXIII)	302 (3,83)	heptane
safranal (triméthyl-2,2,6-dihydro-2,3-benzaldéhyde) ¹⁶)	env. 300 (env. 4,25)	éthanol

Les produits acétoxylés XVI et XXII, résultant de la réaction diénique de I avec l'acroléine et le crotonal respectivement, sont particulièrement résistants à la désacétoxylation. Tandis que les produits de synthèse diénique avec l'anhydride maléique comme philodiène perdent facilement une molécule d'acide acétique par chauffage à ébullition en présence de pyridine¹⁾, XVI et XXII ne se laissent désacétoxyler que par chauffage prolongé (env. 0,5–2h) à 180–250°, en présence de 25–35% d'acétate de sodium¹⁷), et encore avec un rendement de 10–30% seulement.

c) *Anhydride maléique (XXV) et I.* L'anhydride maléique (XXV) conduit par synthèse diénique avec I à l'anhydride acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1,2,3,6-phtalique (XXVI). La distillation à la pompe à huile provoque une désacétoxylation partielle (conduisant au composé XXVII), favorisée par la présence de groupement anhydride à proximité du groupe acétoxy. A côté de la pyridine¹⁾, le Pd/charbon actif¹⁾ et l'acétate de sodium¹⁾, l'acide chlorhydrique¹⁸) a été utilisé avec succès comme agent de désacétoxylation.

Lorsqu'on fait agir une quantité équimolaire d'anhydride maléique sur XXVI, on observe la formation d'acide acétique. L'extraction du mélange réactionnel à la soude caustique, suivie d'acidification, conduit à un acide tétracarboxylique XXVIII, résultant de l'addition d'une deuxième molécule d'anhydride maléique par synthèse diénique¹⁹) sur le diène XXVII résultant de XXVI par désacétoxylation.

¹⁴) E. R. BLOUT & M. FIELDS, J. Amer. chem. Soc. 70, 189 (1948).

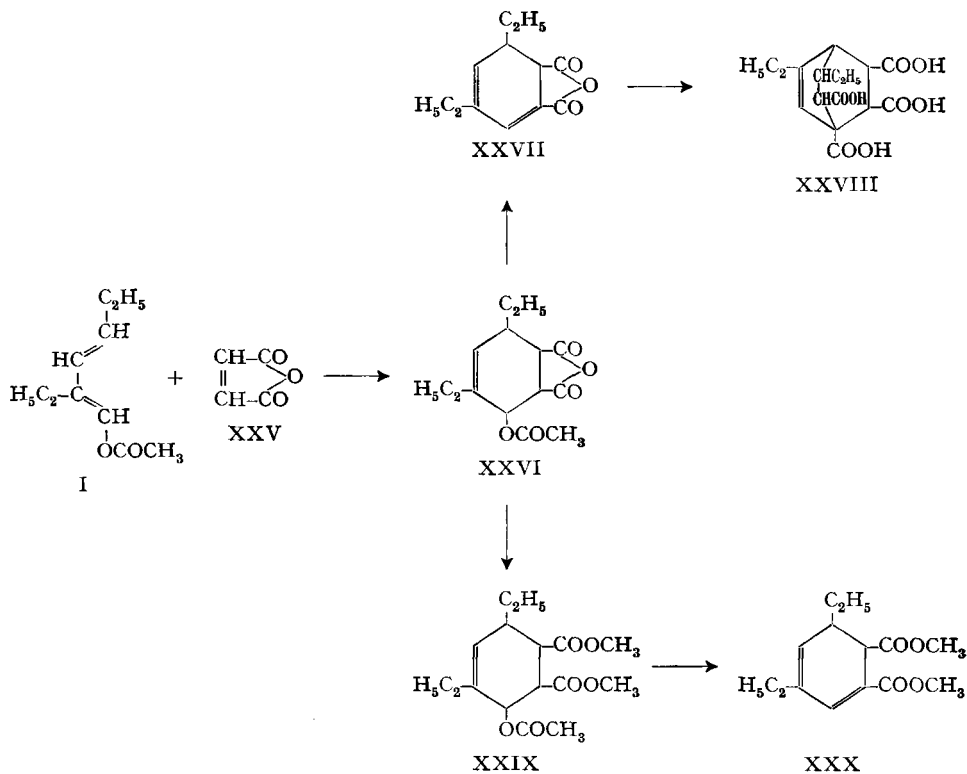
¹⁵) R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. 64, 72 (1942).

¹⁶) R. KUHN & A. WINTERSTEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 344 (1934).

¹⁷) O. WICHTERLE & M. HUDLICKY, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 12, 572 (1947).

¹⁸) W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. 568, 1 (1950).

¹⁹) K. ALDER & M. SCHUMACHER, Liebigs Ann. Chem. 565, 148 (1949).



Le traitement de XXVI par le méthanol, en présence d'acide sulfurique, conduit à l'ester méthylique correspondant XXIX, ainsi qu'au diester méthylique XXX du composé désacétoxylé.

d) *Fumarate et maléate de méthyle, et I.* Les composés qui résultent de la synthèse diénique de I avec le maléate et le fumarate de méthyle respectivement, possèdent des propriétés physiques très différentes. A partir du maléate, on obtient un liquide visqueux, tandis que le fumarate conduit à un composé solide.

Il s'agit de deux stéréoisomères de l'ester méthylique de l'ac. acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1, 2, 3, 6-phthalique. Le composé obtenu à partir du maléate a été désigné par «*cis*» et celui provenant du fumarate par «*trans*». La différence entre les composés «*cis*» et «*trans*» se manifeste dans le spectre IR. (v. tableau III) par un déplacement de la bande 5 et l'apparition d'une nouvelle bande 7 chez le composé «*trans*». Dans le cas de la résonance magnétique nucléaire (v. tableau III), on observe non seulement un déplacement des bandes principales, mais aussi l'apparition d'une structure fine pour les bandes 3 et 4 chez le composé «*cis*». Celui-ci est vraisemblablement un mélange de deux stéréoisomères (env. 40% de l'un et 60% de l'autre), se différenciant par la position de leurs groupes esters et acétoxy, qui ne sont pas équivalents dans les deux cas, d'où un dédoublement des bandes correspondantes.

Vis-à-vis d'une désacétoxylation les deux composés «*cis*» et «*trans*» sont plus stables que XXVI qui possède à la place des groupes esters un groupement anhydride.

Tableau III. Spectres d'absorption IR. et résonance magnétique nucléaire des composés d'addition de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al avec le maléate («cis») et le fumarate («trans») de méthyle

Absorption IR. ²⁰⁾ solvant: CCl ₄				Résonance magnétique nucléaire ²¹⁾ solvant: CDCl ₃			
bande No.	composé «cis» μ	composé «trans» μ	signification	bande No.	composé «cis» ppm	composé «trans» ppm	signification
1	3,4	3,4	CH ₂ , CH ₃	1	8,98	9,03	alcoyle
2	5,75	5,75	COO	2	8,75	8,68	alcoyle
3	7,0	7,0	CH ₂ , C-CH ₃	3	8,01	7,92	acétoxy
4	7,35	7,35	C-CH ₃	3'	7,91	—	acétoxy
5	8,2	8,25	OCOCH ₃	4	6,37	6,35	ester
6	8,4	—	—	4'	6,28	—	ester
7	—	8,65	—	5	env. 4,4	env. 4,4	double liaison

Mais la stabilité ne dépend pas uniquement de la nature chimique des fonctions voisines du groupe acétoxy, elle dépend aussi de leur disposition spatiale. Ainsi, comme il ressort du tableau IV, la configuration «trans» est plus stable que la configuration «cis». Les produits désacétoxylés correspondants sont obtenus à partir des composés «cis» et «trans» soit par l'action de l'acétate de sodium à env. 165–175°, soit par chauffage à reflux dans le méthanol en présence de méthylate de sodium.

Tableau IV. Désacétoxylation de quelques composés d'addition de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al par la pyridine

Philodiène	Degré de désacétoxylation
anhydride maléique	98%
maléate de méthyle	83%
fumarate de méthyle	18%
acroléine	0%
crotonal	0%
diacétate d'allylidène	0%

Mode opératoire: chauffer à reflux 24 h environ 1–2 millimoles de produit d'addition dans 10 ml de pyridine; diluer ensuite avec de l'acétone et titrer l'acide acétique libéré par NaOH 0,2N.

Nous remercions M. le Prof. A. PERRET de ses conseils et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Partie expérimentale²²⁾

1. Action de l'ac. acrylique sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al. Chauffer 12 h à reflux 168 g (1 mole) d'énolacétate, 79,2 g (1,1 moles) d'ac. acrylique et 0,5 g d'hydroquinone dans 250 ml de toluène anhydre. Formation de CO₂. Les produits suivants ont été isolés par distillation:

a) Diéthyl-1,3-cyclohexadiène-2,4 (IX). Eb. 55–56°/12 Torr, $d_4^{22} = 0,8349$, $n_D^{22} = 1,4608$. Rdt. 40–45 g (29,5–33%).

C₁₀H₁₆ Calc. C 88,16 H 11,84% Tr. C 88,21 H 11,85%

²⁰⁾ Les spectres IR. ont été établis à l'Institut de chimie organique, Université de Bâle.

²¹⁾ Les spectres RMN. ont été établis par les soins de M. P. BOMMER, Institut de chimie physique, EPF, Zurich.

²²⁾ Les F. ont été déterminés sur bloc KOFLER et sont corrigés.

Déshydrogénation en diéthyl-1,3-benzène: chauffer 2 h à 190–220° 12 g IX et 3,5 g de soufre. Eb. 62,5–63°/13 Torr, $d_4^{22} = 0,8610$, $n_D^{22} = 1,4968$ (litt.²³) $d_4^{20} = 0,8602$, $n_D^{20} = 1,4955$). Le diéthyl-1,3-benzène conduit par oxydation avec $KMnO_4$ à l'ac. isophtalique, identifié à l'aide de son ester méthylique (obtenu par estérification avec le diazométhane): F. 68° (litt.²⁴) F. 67,8–68,3°).

L'anhydride de l'ac. diéthyl-6,7-bicyclo[2,2,2]octène-5-dicarboxylique-2,3 (XI) est obtenu par chauffage de 12 h à reflux de 3,6 g IX (excès: 20%), 2,16 g d'anhydride maléique et 30 ml de benzène. Chasser le solvant sous pression réduite et recristalliser le résidu dans la ligroïne. F. 68°. Rdt. 4,2 g (81%). PM. déterminé par saponification: 233 (calc. 234).

b) *Lactone de l'ac. diéthyl-2,4-hydroxy-5-tétrahydro-1,2,5,6-benzoïque (IV)*. Eb. 144–145°/12 Torr, $d_4^{20} = 1,0379$, $n_D^{20} = 1,4822$. Rdt. 45–50 g (25–28%).

$C_{11}H_{16}O_2$ Calc. C 73,30 H 8,95% Tr. C 73,42 H 8,91%

Conduit par hydrolyse à l'ac. diéthyl-2,4-hydroxy-5-tétrahydro-1,2,5,6-benzoïque (V). Chauffer 45 min. à reflux 15 g IV, 6,7 g NaOH (excès: 100%) et 50 ml d'éthanol. Ajouter 120 ml d'eau et chasser l'éthanol par distillation. Ensuite acidifier par HCl 2N, concentrer la solution et essorer. F. 131–132°/éthanol. Rdt. 13 g (79%). PM. déterminé par titrage alcalimétrique: 199 (calc. 198). Dosage de l'hydrogène actif (méthode de ZEREWITINOFF): 0,139 g de substance dégage 31,6 ml CH_4 (calc. 31,4 ml). V est retransformé en IV par chauffage de 4 h au bain-marie avec un excès d'anhydride acétique.

c) *Ac. diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzoïque (VII)*. Eb. 164–166°/12 Torr, $d_4^{21} = 1,0301$, $n_D^{21} = 1,5010$. Rdt. 15–20 g (8,5–11%). PM. déterminé par alcalimétrie: 179 (calc. 180). Conduit à l'ac. diéthyl-3,5-benzoïque⁴) par déshydrogénation avec le soufre. F. 129–129,5/ CH_3OH . PM. déterminé par titrage: 178,5 (calc. 178). L'oxydation permanganique, suivie d'estérification par le diazométhane, donne l'ester méthylique de l'ac. trimésique. F. 146°/ CH_3OH (litt.²⁴) F. 145,3–146°).

2. *Action de l'ac. acrylique sur l'énolacétate du crotonal*. Chauffer 10 h à reflux 26,5 g (0,25 mole) d'énolacétate, 21,2 g (0,30 mole) d'ac. acrylique, 0,3 g d'hydroquinone et 75 ml de toluène. Séparation du mélange par distillation: ac. dihydro-2,3-benzoïque (XIII). Eb. 133–135°/12 Torr. Rdt. 3,5 g (11,5%). Purification selon EICHENGRÜN & EINHORN⁷). F. 90–92°. Titrage: PM. 125 (calc. 124). Conduit à l'ac. benzoïque par chauffage de 24 h à reflux avec un excès d'eau. F. 122°/ H_2O (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Action de l'acroléine sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al. Chauffer 12 h à 145–150°, en tube scellé, 67 g (0,4 mole) d'énolacétate, 28 g (0,5 mole, excès: 25%) d'acroléine et 0,2 g d'hydroquinone. Par fractionnement les deux composés suivants ont été isolés:

a) *Diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII)*. Eb. 110–112°/13 Torr, $d_4^{20} = 0,9521$, $n_D^{20} = 1,5082$. Rdt. 6,4 g (9,8%). Oximation: PM. 163 (calc. 164).

$C_{11}H_{16}O$ Calc. C 80,44 H 9,82% Tr. C 80,82 H 9,71%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 182°/éthanol.

L'oxydation par Ag_2O , suivie de déshydrogénation par le soufre, d'oxydation avec $KMnO_4$ et de méthylation par le diazométhane conduit à l'ester méthylique de l'ac. trimésique. F. 146° (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

b) *Acétoxy-2-diéthyl-3,5-tétrahydro-1,2,5,6-benzaldéhyde (XVI)*. Eb. 108–109°/0,1 Torr, $d_4^{22} = 1,0238$, $n_D^{22} = 1,4816$. Rdt. 28 g (31%). Saponification: PM. 223 (calc. 224).

$C_{13}H_{20}O_3$ Calc. C 69,61 H 8,99% Tr. C 69,74 H 8,91%

Désacétoxylation en XVII: chauffer 2,5 h à 160–170° 15 g XVI et 5 g d'acétate de sodium anhydre, en atmosphère d'azote et en présence de 0,5 g d'hydroquinone. Distiller d'abord l'ac. acétique (2,2 g) et fractionner le résidu sur colonne WIDMER. Eb. 108–110°/10 Torr. Rdt. 3,2 g (29%).

3. *Action du diacétate d'allylidène sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al*. Chauffer 4,5 h à reflux 84 g (0,5 mole) d'énolacétate, 95 g (0,6 mole) de diacétate d'allylidène et 0,3 g d'hydroquinone. Par distillation on obtient les produits suivants:

a) *Diacétate de la forme hydratée du diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XX)*. Eb. 89–91°/0,1 Torr, $d_4^{21} = 1,0187$, $n_D^{21} = 1,4775$. Rdt. 8 g (6%). Saponification: PM. 268 (calc. 266).

²³) A. VOSWINKEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2829 (1888); J. E. COPENHAVER & E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 49, 3157 (1927).

²⁴) F. GONZALEZ-SANCHEZ, Combustibles [Zaragoza], 16, 3, 15, 76 (1956).

Diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII): chauffer 4 h à reflux 7 g XX, 20 ml HCl conc. (24%) et 20 ml d'eau. Ensuite extraire à l'éther, sécher sur Na₂SO₄ et distiller. Eb. 110–111°/12 Torr. Rdt. 2,9 g (67%). Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 182°/éthanol.

b) *Diacétate de la forme hydratée de l'acétoxy-2-diéthyl-3,5-tétrahydro-1,2,5,6-benzaldéhyde (XIX)*. Eb. 110–112°/0,1 Torr, $d_4^{20} = 1,0604$, $n_D^{20} = 1,4698$. Rdt. 12,5 g (7%). Saponification: PM. 324 (calc. 326).

Diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII): chauffer 12 h à reflux 10 g XIX, 25 ml HCl (24%) et 25 ml d'eau. Extraire à l'éther, sécher et distiller. Eb. 110–112°/13 Torr. Rdt. 2,5 g (50%). Dinitro-2,4-phénylhydrazone. F. 182°/éthanol.

4. *Action du crotonal sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al*. Chauffer en autoclave («Inox.») 12 h à 180° 118 g (0,7 mole) d'énolacétate, 440 g (6,3 moles) de crotonal et 1 g d'hydroquinone, en atmosphère d'azote. Le fractionnement sous vide a fourni à côté de méthyl-dihydrobenzaldéhydes (formés par autocondensation du crotonal⁹), les composés suivants:

a) *Diéthyl-3,5-méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XXIII)*. Eb. 107,5–108,5°/10 Torr, $d_4^{21} = 0,9388$, $n_D^{21} = 1,5010$. Rdt. 8 g (6,4%). Oximation: PM. 180 (calc. 178).

$C_{12}H_{18}O$ Calc. C 80,85 H 10,18% Tr. C 81,07 H 10,04%

L'oxydation par Ag₂O, suivie de déshydrogénation par le soufre, d'oxydation par HNO₃ conc. (16 h à 140°) et d'estérification par le diazométhane conduit à l'ester tétraméthylque du tétra-carboxy-1,2,3,5-benzène. F. 115–116°/CH₃OH (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique). Litt.²⁴): F. 115,6–116,4°.

b) *Acétoxy-2-diéthyl-3,5-méthyl-6-tétrahydro-1,2,5,6-benzaldéhyde (XXII)*. Eb. 148–149°/10 Torr, $d_4^{21} = 1,0122$, $n_D^{21} = 1,4958$. Saponification: PM. 239 (calc. 238).

$C_{14}H_{22}O_3$ Calc. C 70,55 H 9,31 Tr. C 70,69 H 9,46%

Diéthyl-3,5-méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XXIII): chauffer 2,5 h à 220–250° 15 g XXII et 5 g d'acétate de sodium, en atmosphère d'azote et en présence de 0,5 g d'hydroquinone. Distiller ensuite sur colonne VIGREUX. Eb. 108–110°/12 Torr. Rdt. 1,5 g (13%).

5. *Anhydride acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique (XXVI)*. Introduire, goutte à goutte, 64 g (0,5 mole) d'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al dans un mélange de 49 g (0,5 mole) d'anhydride maléique et 200 ml de benzène anhydre. Agiter mécaniquement et chauffer ensuite 6 h à reflux. Chasser la partie volatile par distillation sous pression réduite et recristalliser le résidu dans l'isooctane ou l'éthanol absolu. F. 53–53,5°. Rdt. 114 g (86%). Saponification: PM. 265 (calc. 266).

$C_{14}H_{18}O_5$ Calc. C 63,14 H 6,81% Tr. C 63,31 H 6,76%

Lorsqu'on distille le composé sur colonne VIGREUX, on trouve 60% de produit inchangé (Eb. 141–143°/0,2 Torr), env. 25–30% de produit désacétoxyté et env. 10–15% de résines.

Méthylation. Chauffer 5 h à reflux 50 g XXVI, 130 ml de méthanol, 5 ml H₂SO₄ conc. et 0,5 g d'hydroquinone. Distiller sous pression réduite au bain-marie la partie volatile et verser le résidu dans un mélange d'eau et de glace. Extraire ensuite à l'éther, sécher sur Na₂SO₄ et distiller sur colonne VIGREUX: a) *Ester méthylique de l'ac. acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique (XXIX)*. Eb. 134–136°/0,13 Torr, $d_4^{20} = 1,124$. Rdt. 8,5 g (14,5%). Saponification: PM. 310 (calc. 312). b) *Ester méthylique de l'ac. diéthyl-3,5-dihydro-2,3-phthalique (XXX)*. Eb. 114–115°/0,2 Torr, $d_4^{21} = 1,0748$. Rdt. 4 g (8,5%). Saponification: PM. 254 (calc. 252).

Désacétoxylation de XXVI: a) *Par HCl*. Chauffer 30 min. au bain-marie 20 g XXVI, 20 ml HCl (24%) et 0,5 g d'hydroquinone. Extraire à l'éther, sécher et distiller en atmosphère d'azote. Eb. 108–110°/0,2 Torr. Saponification: PM. 206 (calc. 206).

$C_{12}H_{14}O_3$ Calc. C 69,88 H 6,84% Tr. C 70,02 H 6,93%

b) *Par CH₃COONa*. Chauffer dans un ballon à distiller à 140–150° 15 g XXVI, 2,5 g d'acétate de sodium anhydre et 0,5 g d'hydroquinone, en atmosphère d'azote. Extraire le contenu du ballon à l'éther, sécher et distiller sur colonne VIGREUX. Eb. 108–110°/0,2 Torr. Rdt. 3,7 g (32%).

Ac. diéthyl-6,7-bicyclo[2,2,2]-octène-5-tétracarboxylique-2,3,4,8 (XXVIII). Chauffer 6 h à 165–175° 6,7 g (0,025 mole) XXVI et 2,5 g (0,025 mole) d'anhydride maléique, en présence de 0,5 g d'hydroquinone. Obtenu 1,4 g d'ac. acétique. Extraire le résidu avec 50 ml NaOH à 10%, filtrer et acidifier par HCl 2N. Essorer ensuite et recristalliser dans de l'éthanol à 20%. F. 255–260° (déc.). Rdt. 2,6 g (34%). Saponification: PM. 342 (calc. 340).

6. *Ester méthylique de l'ac. acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique* (dérivé «trans»). – a) Faire tomber, goutte à goutte, sous agitation mécanique, 56 g (0,33 mole) d'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al dans 48 g (0,33 mole) de fumarate de méthyle fondu. Chauffer ensuite 45 min. à 130° et recristalliser le produit réactionnel dans l'isooctane. F. 96,5–97°. Rdt. 74 g (71%). Saponification: PM. 313 (calc. 312).

$C_{16}H_{24}O_6$ Calc. C 61,52 H 7,75% Tr. C 61,70 H 7,81%

b) Chauffer 8,5 h à reflux 14,4 g (0,1 mole) de fumarate de méthyle, 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate d'éthyl-2-hexène-2-al et 50 ml de toluène anhydre. Chasser le solvant par distillation sous pression réduite et recristallise le résidu dans l'isooctane. Rdt. 14 g (45%).

Désacétoxylation. – a) *Par le méthylate de sodium.* Dissoudre 1,4 g Na dans 150 ml de méthanol absolu, ajouter 19 g de produit acétoxylé et chauffer 16 h à reflux. Chasser la partie volatile par distillation sous pression réduite, ajouter ensuite 10 ml H_2O et neutraliser par 2 N H_2SO_4 . Extraire à l'éther, sécher et distiller sur colonne VIGREUX. Eb. 148–150°/10 Torr, $d_4^{21} = 1,0568$, $n_D^{21} = 1,4988$. Rdt. 5,8 g ou 38%. Saponification: PM. 254 (calc. 252).

b) *Par l'acétate de sodium.* Chauffer à 160–170° 12 g de composé acétoxylé, 3 g d'acétate de sodium et 0,5 g d'hydroquinone. Obtenu 2,15 g d'ac. acétique. Extraire à l'éther, sécher et distiller sur colonne Vigreux. Rdt. 5,8 g (60%).

7. *Ester méthylique de l'ac. acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique* (dérivé «cis»). Chauffer à reflux 28,8 g (0,2 mole) de maléate de méthyle et 100 ml de toluène anhydre. Ajouter, dans un intervalle de 20 min. 33,6 g (0,2 mole) d'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al. Chauffer encore 8 h à reflux. Chasser ensuite le solvant par distillation sous pression réduite et distiller le résidu à la pompe à huile sur colonne VIGREUX. Rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 134–136°/0,13 Torr, $d_4^{20} = 1,1241$, $n_D^{20} = 1,4779$. Rdt. 30 g (48,5%). Saponification: PM. 313 (calc. 312).

$C_{16}H_{24}O_6$ Calc. C 61,52 H 7,75% Tr. C 61,68 H 7,78%

Désacétoxylation: Chauffer à 160–170° 12 g de composé acétoxylé, 3 g d'acétate de sodium et 0,5 g d'hydroquinone. Obtenu 2,2 g d'ac. acétique et 6,2 g (64%) de produit désacétoxylé. Eb. 114–115°/0,2 Torr, $d_4^{21} = 1,0748$, $n_D^{21} = 1,4878$. Saponification: PM. 254 (calc. 252).

RÉSUMÉ

Le comportement de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al dans des réactions de DIELS-ALDER vis-à-vis de différents philodiènes tels que des aldéhydes non saturés en α , β , l'ac. acrylique, le fumarate et le maléate de méthyle, a été étudié, ainsi que le problème de la désacétoxylation des composés d'addition.

Institut de Chimie Organique, Université de Neuchâtel

68. Reine D-xylo-2-Desoxy-aldohexose (= 2-Desoxy-D-gulose)

Desoxyzucker, 35. Mitteilung¹⁾

von T. Golab und T. Reichstein

(28. I. 61)

Kürzlich wurde über den Nachweis eines neuen Zuckers, der D-xylo-2-Desoxy-aldohexose (III), in einem Glykosid der Samen von *Erysimum perofskianum* berichtet²⁾. Er wurde auch synthetisch gewonnen¹⁾, aber nur in Form eines rohen Mischpräparates. Hier beschreiben wir die Bereitung des reinen Zuckers.

¹⁾ 34. Mitteilung: Z. KOWALEWSKI, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 43, 1214 (1960).

²⁾ Z. KOWALEWSKI, O. SCHINDLER, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 43, 1280 (1960).