

ACETALS CYCLIQUES DERIVES DE LA GLYCERINE

VI(*)-SUR L'ISOMERISATION DU METHYL-2 METHYLENE-4 DIOXOLANNE-1,3 EN DIMETHYL-2,4 DIOXOLENE-1,3

Jacques GELAS, Solange MICHAUD et René RAMBAUD

Laboratoire de chimie organique 1, Groupe de recherches sur la réactivité des systèmes insaturés
Faculté des Sciences, 17ter, rue Paul Collomp, CLERMONT-FERRAND, France.

(Received in France 14 February 1970; received in UK for publication 16 March 1970)

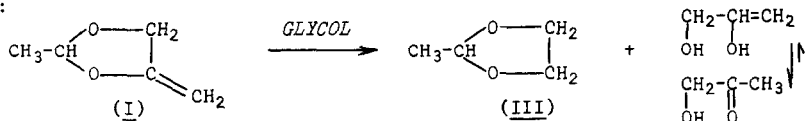
Une publication récente⁽¹⁾ concernant ce type d'isomérisation nous incite à publier la présente note préliminaire, préambule à développements ultérieurs.

Lorsqu'on traite un mélange des *cis* et *trans* méthyl-2 chlorométhyl-4 dioxolannes-1,3 (2)(3) par la potasse sèche ou la potasse alcoolique, on provoque une déchlorhydratation conduisant au méthyl-2 méthylène-4 dioxolanne-1,3 (I)⁽³⁾. Nous avons tenté d'isomériser ce dernier en le diméthyl-2,4 dioxolène-1,3 (II) correspondant:



Le dérivé (I) ne supporte pas, sans dégradation importante, le contact de quantités, même catalytiques, de terbutylate de potassium; il en est de même dans un milieu acide de Lewis (trifluorure de bore ou chlorure d'aluminium dans l'éther, le benzène ou le tétrahydrofurane).

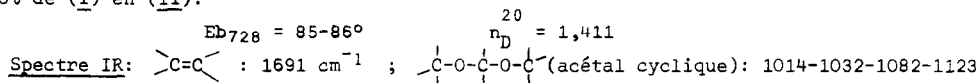
Selon KANKAANPERA⁽⁴⁾, l'ébullition à reflux, durant quelques heures, du composé (I) au sein d'éthylène-glycol, l'isomérisé en (II). Nous avons repris cette réaction et constaté qu'elle entraîne effectivement la disparition progressive du dioxolanne initial avec formation d'un composé dont les constantes physiques sont celles mêmes que donne KANKAANPERA. Cependant, le spectre de RMN de cette nouvelle substance ne correspond pas à celui qu'on attend pour une formule telle que (II): le produit obtenu par la méthode de KANKAANPERA est, en réalité celui (III) qui résulte d'une réaction d'échange entre la forme énolique de la propanolone et le glycol:



Le méthyl-2 dioxolanne-1,3 (III) présente les constantes physiques qui avaient été avancées⁽⁴⁾ pour le prétendu dioxolène (II); aucun doute ne subsiste après la synthèse d'un échantillon authentique (comparaison en IR et RMN).

(*) Partie V: J.GELAS, Bull.Soc.Chim., à paraître en 1970.

Nous avons réussi à obtenir le véritable *dioxolène* (II) par isomérisation thermique du dioxolanne (I): un chauffage en autoclave à 150°C, durant une centaine d'heures, transforme environ 70% de (I) en (II):

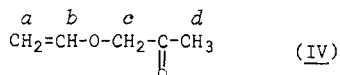


Spectre de RMN (5):

a : doublet centré à 1,38 ppm (intensité relative: 3)	}	J _{ab} = 4,7 Hz
b : quadruplet centré à 5,68 ppm (intensité relative: 1)		
c : quadruplet centré à 5,84 ppm (intensité relative: 1)	}	J _{cd} = 1,7 Hz
d : doublet centré à 1,69 ppm (intensité relative: 3)		

Chacun de ces signaux montre une structure fine (constante de couplage inférieure à 0,5 Hz) révélatrice de couplages à longue distance, mettant en jeu les atomes d'oxygène du cycle.

Prolongé au-delà d'une centaine d'heures, ou mené à température supérieure à 150°C, ce même chauffage provoque l'apparition d'un composé supplémentaire. Formé par une réaction de rupture de cycle, ce dérivé (IV) est la *vinyloxypropanone*:



Spectre IR: >C=C< : 1618 cm⁻¹ ; >C=O : 1718 cm⁻¹

Spectre de RMN (5):

a: multiplet entre 4,0 et 4,3 ppm (intensité relative: 2)
 b: deux doublets centrés à 6,47 ppm (intensité relative: 1)
 c: singulet centré à 4,20 ppm (intensité relative: 2)
 d: singulet centré à 2,15 ppm (intensité relative: 3)

REFERENCES

- (1) H.J.DIETRICH, R.J.RAYNOR et J.V.KARABINOS, J.org.Chem., 1969, 34, 2975.
- (2) J.GELAS, Thèse d'Etat, Clermont-Ferrand, 1969, n°110.
 J.GELAS, Bull.Soc.Chim., partie II, à paraître en 1970.
- (3) J.GELAS et R.RAMBAUD, C.R.Acad.Sci.(C), 1967, 265, 38.
- (4) A.KANKAANPERA, T.LAUNOSALO et P.SALOMAA, Acta Chem.Scand., 1966, 20, 2622.
- (5) Solutions à 20% dans le tétrachlorure de carbone; référence interne: TMS; appareil Varian A 60.