

HYDROGÉNOLYSE DE 3,6,8-TRIOXABICYCLO[3.2.1]OCTANES PAR LE COMPLEXE ALUMINOHYDRURE DE LITHIUM-CHLORURE D'ALUMINIUM*

JACQUES GELAS ET SYLVETTE VEYSSIÈRES-RAMBAUD

*Groupe de Chimie organique 1, Ensemble scientifique des Cézeaux, Bâtiment 6,
Université de Clermont-Ferrand, BP 45, 63170 Aubière (France)*

(Reçu le 15 février 1974; accepté le 25 mars 1974)

ABSTRACT

Hydrogenolysis of 3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octanes by the 1:1 lithium aluminum hydride-aluminum chloride complex leads, through the specific opening of the acetal function at C-5-O-6, to 1,4-dioxanes bearing a hydroxymethyl group. The stereochemistry of the dioxanes obtained is discussed with emphasis on the intramolecular hydrogen bond.

SOMMAIRE

L'hydrogénolyse de 3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octanes par le complexe alumino-hydrure de lithium-chlorure d'aluminium 1:1 mène, par un mode de rupture unique C-5-O-6 de la fonction acétal, à des 1,4-dioxannes fonctionnalisés par un groupement hydroxyméthyle. La stéréochimie des dioxannes obtenus est discutée, particulièrement sous l'aspect du phénomène de liaison hydrogène intramoléculaire.

INTRODUCTION

Dès 1947 le pouvoir réducteur de l'hydrure de lithium et d'aluminium a été utilisé en chimie organique². Très vite on a mis à profit son inactivité vis-à-vis de la fonction acétal dans les réductions de composés où le groupement carbonyle est temporairement protégé par acétalisation. La fonction hémiacétal est en revanche beaucoup plus sensible à l'action de l'hydrure : en particulier, des dioxolannes-diols et des dioxannes-diols ont été préparés au laboratoire par réduction de 3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octanes substitués en position 4 par une fonction alcool³. En 1951 la réduction d'un spirostanol (spiroacétal) en furostanol (éther) a pu être réalisée par utilisation d'aluminohydrure de lithium au sein d'éther saturé d'acide chlorhydrique⁴.

*Recherches dans la série des acétals cycliques XVIII. Pour la partie XVII, voir Réf. 1. Ce mémoire, ainsi que le suivant, constituent une partie de la thèse de 3^{ème} cycle n° 344 soutenue par S.V.R. le 21 juin 1973 à Clermont-Ferrand. Ils sont dédiés à M. le Professeur René Rambaud, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand.

Eliel *et al.*⁵ sont alors les premiers à émettre l'idée que c'est un complexe semblable à celui obtenu par adjonction de chlorure d'aluminium à l'hydrure, qui agit sur la fonction acétal. Depuis, une longue série de réductions d'acétals a été réalisée, en particulier par Eliel *et al.*⁶ et Brown *et al.*⁷ Le complexe aluminohydrure de lithium-chlorure d'aluminium ouvre ainsi les 1,3-dioxannes, les 1,3-dioxolannes, les oxathiolannes, ainsi que les 2-alkoxytétrahydropyrannes et les 2-alkoxytétrahydrofurannes. Un certain nombre d'articles généraux concernant son utilisation peuvent être consultés⁸⁻¹⁰. L'extension de son utilisation à des systèmes plus complexes a été beaucoup moins étudiée. En série 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octane, Naya *et al.*¹¹ ont observé une hydrogénolyse de la liaison C-5-O-6, résultat récemment confirmé par Clasper et Brown¹² et qui avait été étendu à d'autres exemples de la même série par Collonge *et al.*¹³. Enfin, Gorin *et al.*¹⁴ ont montré l'intérêt de cette réaction dans la chimie des sucres.

Nous présentons dans ce mémoire les résultats obtenus pour une série d'alkyl-3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octanes. Dans le mémoire suivant nous donnons l'extension de ces résultats à quelques exemples pris dans des séries voisines.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'hydrogénolyse du système trioxabicyclooctane peut théoriquement conduire aux deux types d'hétérocycles : 1,4-dioxannes (A) et 1,4-dioxépannes (B) (Schéma 1).

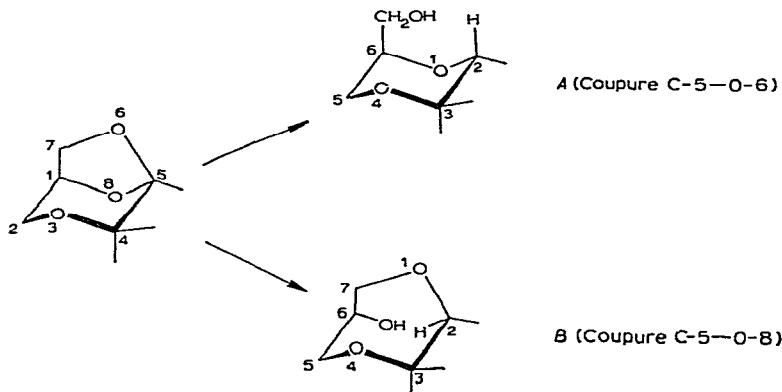
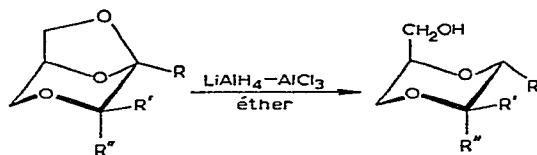


Schéma 1.

Dans tous les cas étudiés (1-5) nous avons observé l'hydrogénolyse des bicycles par l'apparition de l'absorption correspondant à un groupement hydroxyle dans les spectres i.r.; le site de rupture (C-5-O-6 dans tous les cas) a été assigné sans ambiguïté grâce au couplage du proton hydroxylique avec les atomes d'hydrogène vicinaux, révélé dans les spectres de r.m.n. pris en solution dans le diméthyl sulfoxyde : dans les cas d'une structure B on devrait observer un doublet; dans les spectres des composés 6-10 on observe en fait un doublet doublet (pouvant prendre l'apparence d'un triplet)

dû au caractère diastéréotopique des protons du groupement méthylène fixé en C-6 sur le dioxanne ($^3J_{\text{HOCH}}$ 4,8 à 5 Hz).



R	R'	R''		
H	H	H	1	6
Me	H	H	2	7
Me	Me	H	3	8
Me	H	Me		
Me	Me	Me	4	9
H	Me	Me	5	10

L'observation d'un mode unique de coupure (les produits correspondant à l'hydrogénolyse C-5-O-8 n'ayant pu être détectés ne sauraient représenter plus de quelques pour cent du mélange) est à rapprocher d'une part du fait que nous avons constaté¹⁵ une rupture de la même liaison dans l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur certains des dérivés étudiés ici, d'autre part d'un certain nombre de résultats obtenus dans des séries proches de la nôtre. En série 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octane la rupture de la liaison située en même position que C-5-O-6 dans notre système semble être la règle : elle est hydrogénolysée par l'aluminohydrure de lithium-chlorure d'aluminium¹¹⁻¹³ et son hydrolyse acide a permis la synthèse totale d'un certain nombre de sucres¹⁶; enfin, une telle rupture permet d'interpréter la bromation en α de la fonction acétal de ce même système¹⁷. En série 2,8-dioxa-6-thiabicyclo[3.2.1]octane cette même liaison subit une hydrolyse conduisant à un 1,4-oxathianne¹⁸.

Nous ne revenons pas ici sur le mécanisme de la réaction⁶⁻¹⁰ qui implique l'attaque d'un des atomes d'oxygène de la fonction acétal par le complexe AlH_2Cl vraisemblablement obtenu⁸ pour le mélange 1:1 d'hydrure et de chlorure que nous avons mis en jeu. L'examen de modèles moléculaires montre que la sélectivité de la coupure, qui correspond à une attaque privilégiée de l'atome O-6, ne peut s'expliquer par une prétendue meilleure accessibilité de cet atome. En revanche, si on admet pour le cycle 1,4-dioxanne des bicycles une conformation chaise légèrement aplatie par l'effet anti-réflexe¹⁹ présent dans ce système²⁰, conformation en accord avec les résultats de l'étude du bicyclo[3.2.1]octane²¹, on constate que la liaison rompue a une conformation axiale sur ce cycle. Il paraît raisonnable d'admettre que la rupture entre C-5 et O-6 (menant à un intermédiaire ayant une conformation proche d'une chaise) est énergétiquement plus probable que l'hydrogénolyse entre C-5 et O-8 (qui suppose le passage par un intermédiaire bateau). On peut également admettre tout simplement que des deux cycles (dioxolane et dioxanne) c'est le cycle le plus tendu qui est coupé.

Bien que la configuration au niveau des atomes C-2 et C-6 des dioxannes obtenus ne change pas au cours de la réduction, on obtient pourtant les stéréoisomères

mères possibles pour 7, 8 et 9. Ceci est dû à l'équilibration thermodynamique du produit cinétique de la réaction provoquée par le complexe réducteur. Une telle isomérisation est la cause de réactions secondaires pouvant aller, par exemple, jusqu'à l'ouverture des dioxannes en diols. Cette observation rejoint le résultat²² selon lequel le tétrahydrofurane est hydrogénolysé par le complexe aluminoxydrure de lithium-chlorure d'aluminium et ne peut être, de ce fait, utilisé dans de telles réactions que si celles-ci sont très rapides (moins d'une heure), ce qui n'est pas le cas ici (3 à 36 heures).

Les trioxabicyclooctanes 1-4 ont été préparés par déchlorhydratation de dioxolannes α -hydroxylés et α -chlorés en positions 2 et 4 ou inversement²³. Signalons que l'action du chloracétaldéhyde sur le glycérol conduit à un mélange des formes dioxannique et dioxolannique qui, après cyclisation sous l'action d'une base, mène au mélange du trioxabicyclooctane 1 en mélange avec son isomère bicyclo[2.2.2]octane²⁴. Malgré purification par chromatographie nous n'avons pu obtenir le bicyclic 1 exempt de son isomère; cependant la présence de cette impureté n'est pas gênante puisque son hydrogénolyse ne peut que mener au dioxanne 6. Le bicyclic 5 a été préparé par déchloracylation du 2-(2-acétoxypropyl)-4-chlorométhyl-1,3-dioxolane²⁵.

Nous avons déjà indiqué que les dioxannes avaient été identifiés par r.m.n., en particulier en observant le couplage du proton hydroxylique avec le groupement méthylène voisin. Le dioxanne 7 peut se présenter sous deux formes stéréoisomères cis et trans. On obtient effectivement un composé présentant deux pics en c.p.v. (proportions respectives : environ 65 et 35% par ordre de rétention croissante). L'attribution respective des configurations cis et trans a été faite, en première hypothèse, en considérant cis celui qui est thermodynamiquement le plus stable (Me et CH_2OH équatoriaux) (Schéma 2). Le dérivé trans (équatorial-axial) est de son côté

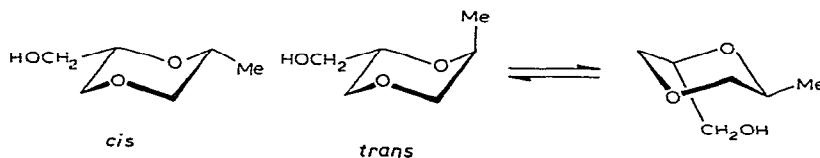


Schéma 2.

susceptible d'exister sous deux formes interconverties. Une telle attribution est confirmée par deux considérations : (a) Zotov *et al.*²⁶ ont remarqué pour divers 2-halogénométhyl-6-hydroxyméthyl-1,4-dioxannes que les isomères cis sont ceux dont le point d'ébullition est le plus bas, ce qui est ici le cas du produit prépondérant; (b) un groupement méthyle en position 4 sur un 1,3-dioxanne résonne, en conformation équatoriale, à champ plus fort qu'en conformation axiale²⁷. En ce qui concerne nos deux isomères nous observons 1,08 (cis) et 1,15 p.p.m. (trans).

Nous pouvons comparer utilement ces déplacements chimiques à ceux observés pour un groupement méthyle en même position sur des composés ne présentant pas

de stéréoisomérie et où l'équilibre conformationnel est fortement déplacé vers une conformation privilégiée. C'est le cas du dérivé 2,2-diméthyl-6-hydroxyméthyle (préparé¹⁵ par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le bcycle 1) et du dérivé 3,3-diméthyl-6-hydroxyméthyle (10) du 1,4-dioxane. On observe respectivement 1,10 et 1,08* p.p.m. pour le groupement méthyle équatorial et 1,33 et 1,28 p.p.m. pour un groupement méthyle axial, soit $\Delta\delta$ 0,20 à 0,23 p.p.m. Compte tenu du faible écart relevé pour le dérivé 7*cis* ($\Delta\delta$ 0,07 p.p.m.), on peut penser que l'équilibre (Schéma 2) est fortement déplacé vers la conformation où le groupement méthyle est équatorial.

Les hydroxyméthylidioxannes constituent par ailleurs un cas permettant d'apporter une contribution à l'étude du problème des liaisons hydrogène intramoléculaires dans les hétérocycles oxygénés. Pour les isomères *cis* et *trans* du dioxane 7 nous avons décelé, en spectre i.r. à forte dilution, un équilibre entre une forme où le groupement hydroxyle est libre et une conformation où il est lié intramoléculairement. Si le $\Delta\nu$ observé dans chaque cas (7*cis* : 40 cm^{-1} et 7 *trans* : 47 cm^{-1}) ne permet pas une nette distinction, le rapport $D_{\text{lié}}/D_{\text{libre}}$ est par contre significatif : 2,9 (*cis*) et 1,7 (*trans*).

Les valeurs de $\Delta\nu$ permettent d'affirmer l'existence d'une chélation à cinq maillons (Foster *et al.*²⁹ donnent pour un composé modèle $\Delta\nu$: 26 à 31 cm^{-1} ; 76 à 87 cm^{-1} ; 156 à 180 cm^{-1} pour des chélations respectivement à 5, 6 et 7 maillons). L'examen de modèles moléculaires montre que pour la configuration *cis* (Schéma 3) une telle chélation est la seule raisonnablement possible. En revanche, le dérivé *trans*

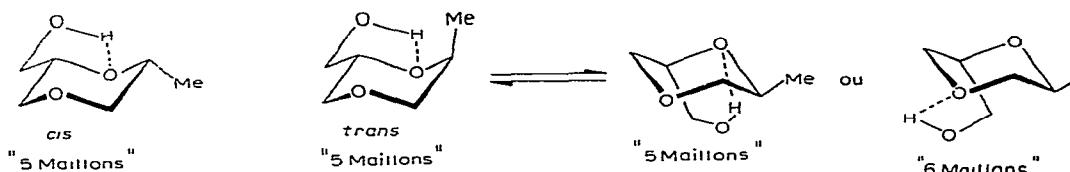


Schéma 3.

(qui présente vraisemblablement, on l'a vu, un équilibre conformationnel) offre un choix entre une chélation à 5 ou à 6 maillons. La préférence pour la première est à rapprocher d'une part de l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire pour un groupement hydroxyméthyle fixé en C-5 sur un 1,3-dioxane^{30,31}; d'autre part, Foster *et al.*²⁹ ont constaté sur le 1,4-diméthoxy-2-butanol que la chélation à cinq maillons est privilégiée par rapport à sa concurrente à six maillons. Signalons enfin que, dans le cas de la présence d'un seul atome d'oxygène en β du groupement hydroxyle (2,6-diméthyl-5-hydroxyméthyltétrahydropyranne), Eliel *et al.*²⁷ ont mesuré un $\Delta\nu$ de 110 cm^{-1} pour l'isomère où le groupement hydroxyméthyle est axial

*Cette valeur est par ailleurs proche des déplacements notés (1,10 à 1,15 p.p.m.) pour les groupements méthyle équatoriaux en α de l'atome d'oxygène dans les 2,6-diméthyl-3-hydroxyméthyltétrahydropyrannes *cis* et *trans*²⁸.

et constaté l'absence de chélation pour celui où ce groupement est équatorial. La présence dans le cycle d'un second atome d'oxygène en α du groupement hydroxyméthyle introduit donc des effets électroniques s'opposant à la chélation mettant en jeu le premier atome d'oxygène.

Les rapports $D_{lié}/D_{libre}$ donnent une évaluation de la proportion de molécules chélatées. Il est net que cette proportion est d'autant plus élevée que la conformation équatoriale du groupement hydroxyméthyle est plus marquée. Ce résultat est en accord avec la valeur $D_{lié}/D_{libre}$ 3,3 mesurée pour le dioxanne 10. Rappelons également que nous avons observé une chélation totale pour divers 2-alkyl-2-hydroxyméthyl-1,3-dioxannes³¹.

En conclusion, nous avons montré que la réaction d'hydrogénolyse de la fonction acétal par le mélange aluminohydrure de lithium-chlorure d'aluminium peut être appliquée au système 3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octane et constituer une synthèse de 1,4-dioxannes fonctionnalisés par un groupement hydroxylé, donc susceptibles de transformations ultérieures. Nous avons pu, à cette occasion, apporter des éléments nouveaux de discussion concernant le phénomène de liaison hydrogène intramoléculaire dans les hétérocycles oxygénés; en particulier, nous avons montré que les renseignements apportés par l'étude du spectre i.r. sont indicatifs de la conformation des molécules.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Les chromatographies en phase vapeur (c.p.v.) ont été effectuées sur un appareil Hewlett-Packard 5750 (colonne Carbowax 20M, 3 m); les c.p.v. préparatives ont été réalisées sur un appareil Varian-Aerograph 705 (colonne Carbowax 20M, 6 m). Les spectres i.r. ont été obtenus sur un appareil Beckman IR-8; ceux concernant l'étude de liaisons hydrogène intramoléculaires ont été effectués sur un appareil Leitz à réseaux, dans des cellules d'épaisseur proportionnelle à la concentration; les bandes sont relevées par rapport à celles des vapeurs d'eau et d'ammoniac; le rapport $D_{lié}/D_{libre}$ est le rapport $(\log I_{lié}/I_0)/(\log I_{libre}/I_0)$, $I_{lié}$ et I_{libre} étant les intensités des absorptions correspondant aux groupements hydroxyle respectivement chélatés et libres. Les spectres de r.m.n. ont été réalisés sur un appareil Varian A-60; abréviations utilisées : singulet (s), doublet (d), multiplet (m); déplacements chimiques en p.p.m. par rapport au tétraméthylsilane; intensité relative du signal entre parenthèses.

Les préparations des trioxabicyclooctanes ont été décrites^{23,25}. Toutes les molécules chirales décrites sont sous forme de racémiques.

Action du mélange aluminohydrure de lithium-chlorure d'aluminium sur les trioxabicyclooctanes 1-5. — En 3 min environ, on ajoute 0,1 mole de chlorure d'aluminium anhydre (13,3 g) en solution dans 60 ml d'éther anhydre à 0,1 mole d'aluminohydrure de lithium (3,8 g) et 0,1 mole de trioxabicyclooctane en solution dans 140 ml d'éther anhydre. On agite fortement (il peut y avoir prise en masse momentanée) et porte à reflux durant 3 à 36 h (contrôle de la disparition du bicycle

par c.p.v.). On hydrolyse très lentement par quelques ml d'eau, en refroidissant, puis ajoute 40 ml d'eau supplémentaire. On extrait à l'éther en continu (72 h), sèche et évapore le solvant. Le résidu est distillé (rdt. de 70 à 80%).

2-Hydroxyméthyl-1,4-dioxanne (6). — Purifié par c.p.v. préparative après distillation (p. éb.₁₁ 90–96°) du produit brut de la réaction; i.r. : $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 3620 (OH), 1126, 1087, 1034, 1030 cm^{-1} (C–O–C); r.m.n. : (a) solvant tétrachlorure de carbone : m 3,25–3,90 (10); (b) solvant diméthyl sulfoxyde : 2d 4,55 (J 5,4 Hz) et 4,65 (J 5,0 Hz) (1) OH; m 3,10–3,85 (9).

Anal. Calc. pour $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$: C, 50,85; H, 8,47; O, 40,68. Trouvé : C, 50,72; H, 8,35; O, 40,44.

6-Hydroxyméthyl-2-méthyl-1,4-dioxanne (7). — Le produit brut de la réaction montre deux pics en c.p.v. (13:7). Après distillation (p. éb.₁₂ 90–100°), ils sont séparés en c.p.v. préparative : i.r. de *7cis* : $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 3638 (OH libre), 3598 (OH lié), 3493 cm^{-1} (OH inter), $\Delta\nu$ 40 cm^{-1} , $D_{\text{lié}}/D_{\text{libre}}$ 2,9; i.r. de *7trans* : $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 3641 (OH libre), 3594 (OH lié), 3484 cm^{-1} (OH inter), $\Delta\nu$ 47 cm^{-1} , $D_{\text{lié}}/D_{\text{libre}}$ 1,7; r.m.n. : (a) solvant tétrachlorure de carbone *7cis* : d 1,08 (3) Me, m 2,85–3,85 (8), s 3,57 (1) OH; *7trans* : d 1,15 (3) Me, m 3,03–4,11 (8), s 3,66 (1); (b) solvant diméthyl sulfoxyde *7cis* : d 0,99 (3) Me, m 2,75–3,90 (8); d 4,62 et 4,70 (1) OH (J 5,5 Hz et 5,0 Hz); *7trans* : d 1,05 (3) Me, m 2,95–4,20 (8) masquant partiellement deux doublets correspondant à OH.

Anal. Calc. pour $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ (mélange *cis-trans*) : C, 54,50; H, 9,20; O, 36,30. Trouvé : C, 53,16; H, 9,08; O, 36,20.

6-Hydroxyméthyl-2,3-diméthyl-1,4-dioxane (8). — Quatre isomères peuvent théoriquement exister pour ce dioxanne. En c.p.v. on repère deux pics, celui ayant le temps de rétention le plus long présentant deux épaulements. Mélange brut distillé : p. éb.₁₂ 98–102°; i.r. : $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 3470 (OH), 1220, 1120, 1100 cm^{-1} (C–O–C); r.m.n. diméthyl sulfoxyde : 4 séries de deux doublets entre 4,40 et 4,75 OH (J de 5 à 5,5 Hz).

Anal. Calc. pour $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$: C, 57,53; H, 9,56; O, 32,87. Trouvé : C, 57,76; H, 9,68; O, 32,93.

On sépare par c.p.v. préparative un échantillon du premier pic et un échantillon du mélange que constitue le second pic. Compte tenu des critères déjà discutés (rétention en c.p.v., p. éb., produit prépondérant, déplacement chimique en r.m.n.), nous attribuons au premier pic la configuration qui permet de placer les trois substituants en conformation équatoriale; cette attribution est confirmée par la valeur $D_{\text{lié}}/D_{\text{libre}}$ relevée en i.r.; i.r. : $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 3646 (OH libre), 3599 (OH lié), 3493 cm^{-1} (OH inter), $\Delta\nu$ 47 cm^{-1} , $D_{\text{lié}}/D_{\text{libre}}$ 3,5; r.m.n. solvant tétrachlorure de carbone : d 1,06 (3) Me (J 5,6 Hz) et d 1,08 (3) Me (J 5,7 Hz), m 2,90–3,90 (7) (où on peut repérer 2 quadruplets dûs à Me–CH), s large 3,50 (1) OH.

À titre indicatif un spectre i.r. est réalisé à forte dilution sur le mélange constitué par le second pic en c.p.v. : les raies sont élargies et on mesure $\Delta\nu$ 45 cm^{-1} et $D_{\text{lié}}/D_{\text{libre}}$ 1,8. Un spectre de r.m.n. montre dans la région d'absorption des groupements méthyle trois séries de deux doublets dont l'intégration approximative donne une indication des proportions de chacun des trois constituants : 30%, d 1,02 et d 1,00 (J 6,3 Hz); 50%, d 1,07 et d 1,04 (J 5,9 Hz); 20%, d 1,23 et 1,19 (J 6,6 Hz). L'attribution

bution des configurations à chacun de ces trois isomères nécessiterait une étude approfondie que nous n'avons pas entreprise ici.

6-Hydroxyméthyl-2,3,3-triméthyl-1,4-dioxanne (9). — En c.p.v. on détecte deux pics (environ 15:7) correspondant (critères déjà discutés) aux deux isomères cis et trans (cis étant celui où les groupements Me-2 et CH₂OH-6 sont équatoriaux), p. éb.₁₄ 108–112°.

Anal. Calc. pour C₈H₁₆O₃ : C, 59,98; H, 10,07; O, 29,96. Trouvé : C, 59,52; H, 9,89; O, 30,13.

On sépare par c.p.v. préparative un échantillon de chacun des isomères; i.r. de 9_{cis} : $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 3472 (OH), 1167, 1124, 1111, 1099 cm⁻¹ (C–O–C); 9_{trans} : $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 3478 (OH), 1215, 1176, 1167, 1121, 1085, 1063 cm⁻¹ (C–O–C); r.m.n. : (a) solvant tétrachlorure de carbone, 9_{cis} : d 1,02 (3) Me-2 (*J* 6,3 Hz), s 1,05 (3) et s 1,17 (3) 2 Me-3, m 3,18–3,82 (7); 9_{trans} : d 1,13 (3) Me-2 (*J* 6,3 Hz), s 1,10 (3) et s 1,17 (3) 2 Me-3, m 3,20–3,90 (7); (b) solvant diméthyl sulfoxyde, 9_{cis} : d 0,96 (3), s 1,02 (3), s 1,10 (3), m 3,15–3,60 (6), d 4,53 (*J* 4,5 Hz) et d 4,63 (*J* 5,5 Hz) (1) OH; 9_{trans} : d 1,02 (3), s 1,08 (3), s 1,11 (3), m 3,35–3,65 (6), 2 d peu nets vers 4,50 (1) OH.

La valeur du déplacement chimique pour Me-2 du composé trans, pourrait indiquer que l'équilibre conformationnel privilégie la conformation où CH₂OH-6 est axial et Me-2 équatorial.

6-Hydroxyméthyl-3,3-diméthyl-1,4-dioxanne (10). — Le produit brut de la réaction ne montre pratiquement qu'un seul pic en c.p.v., p. éb.₁₀ 101°; i.r. : $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 3636 (OH libre), 3596 cm⁻¹ (OH lié), $\Delta\nu$ 40 cm⁻¹, $D_{\text{lié}}/D_{\text{libre}}$ 3,3; r.m.n. tétrachlorure de carbone : s 1,08 (3) Me-3 équatorial, s 1,28 (3) Me-3 axial ($\Delta\delta$ 0,20 p.p.m.), m 3,35–3,80 (8).

Anal. Calc. pour C₇H₁₄O₃ : C, 57,53; H, 9,56; O, 32,87. Trouvé : C, 57,03; H 9,45; O, 32,06.

RÉFÉRENCES

- 1 J. GELAS ET D. PETREQUIN, *Carbohyd. Res.*, 36 (1974) 227–230.
- 2 R. F. NYSTROM ET W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1197–1199; *ibid.*, 2548–2549.
- 3 P. CALINAUD, J. GELAS ET A. THIALLIER, *Carbohyd. Res.*, 30 (1973) 35–43.
- 4 H. M. DOUKAS ET T. D. FONTAINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5917–5918; *ibid.*, 75 (1953) 5355–5356.
- 5 E. L. ELIEL ET M. N. RERICK, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1088; E. C. ASHBY ET J. PRATHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 729–733; U. E. DINER, H. A. DAVIS ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 207–211.
- 6 E. L. ELIEL, V. G. BADDING ET M. N. RERICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2371–2377; E. L. ELIEL, L. A. PILATO ET V. G. BADDING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2377–2384; E. L. ELIEL, B. E. NOWAK, R. A. DAIGNAULT ET V. G. BADDING, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2441–2447.
- 7 B. E. LEGGETTER ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2671–2682; *ibid.*, 42 (1964) 990–1004, 1005–1008; *ibid.*, 43 (1965) 1030–1035; B. E. LEGGETTER, U. E. DINER ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2113–2118; U. E. DINER ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 1297–1299, 2547–2558; P. C. LOEWEN, W. W. ZAJAC ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4059–4069; P. C. LOEWEN ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3639–3647.
- 8 E. L. ELIEL, *Rec. Chem. Progr.*, 23 (1961) 129–145.

- 9 M. N. RERICK, dans R. L. AUGUSTINE (Ed.), *Reduction*, Marcel Dekker, New-York, 1968, pp. 1-94.
- 10 M. FERLES, *Chem. Listy*, 62 (1968) 1045-1065.
- 11 Y. NAYA ET M. KOTAKE, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2459-2460.
- 12 P. CLASPER ET R. K. BROWN, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 3346-3347.
- 13 J. COLLONGE, J. BUENDIA ET H. GUIGNARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 956-962.
- 14 S. S. BHATTACHARJEE ET P. A. J. GORIN, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 1195-1206, 1207-1215; *Carbohydr. Res.*, 12 (1970) 57-68.
- 15 P. CALINAUD ET J. GELAS, résultats inédits.
- 16 R. M. SRIVASTAVA ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 830-837, 2334-2340; *ibid.*, 49 (1971) 1339-1342; U. P. SINGH ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 1791-1792; *ibid.*, 49 (1971) 1179-1186, 3342-3347; T. P. MURRAY, U. P. SINGH ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2132-2138.
- 17 T. P. MURRAY, C. S. WILLIAMS ET R. K. BROWN, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1311-1314.
- 18 K. W. BUCK, F. A. FAHIM, A. B. FOSTER, A. R. PERRY, M. H. QADIR ET J. M. WEBBER, *Carbohydr. Res.*, 2 (1966) 14-23.
- 19 C. SANDRIS ET G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1524-1526; B. WAESELL ET C. W. JEFFORD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 844-854.
- 20 J. GELAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4465-4468.
- 21 J. FOURNIER ET B. WAESELL, *Tetrahedron*, 28 (1972) 3407-3437.
- 22 W. J. BAILEY ET F. MARKTSCHEFFEL, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1797-1800.
- 23 J. GELAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3721-3722, 4041-4046.
- 24 E. G. HALLONQUIST ET H. HIBBERT, *Can. J. Res.*, 8 (1933) 129-136; N. BAGGETT, J. M. DUXBURY, A. B. FOSTER ET J. M. WEBBER, *J. Chem. Soc., C*, (1966) 208-211; J. GELAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2341-2349.
- 25 P. CALINAUD ET J. GELAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1155-1157.
- 26 S. B. ZOTOV, V. V. SMIRNOV, F. V. KVASNYUK-MUDRYI ET V. I. SHEVCHENKO, *Khim. Geterosikl. Soedin. Sb.* 2, (1970) 260-261; *Chem. Abstr.*, 76 (1972) 140671.
- 27 E. L. ELIEL ET M. C. KNOEBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3444-3458.
- 28 E. L. ELIEL ET H. D. BANKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 171-176.
- 29 A. B. FOSTER, A. H. HAINES ET M. STACEY, *Tetrahedron*, 16 (1961) 177-184.
- 30 T. A. CRABB ET R. F. NEWTON, *Tetrahedron*, 26 (1970) 693-699; R. DRATLER ET P. LASZLO, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 2607-2610; E. L. ELIEL ET H. D. BANKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4730-4731; *ibid.*, 94 (1972) 171-176.
- 31 J. GELAS ET D. PETREQUIN, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 273 (1971) 85-88; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3471-3479.