

# MECANISME REACTIONNEL DE LA CONDENSATION DE L'ANETHOLE AVEC L'ACETALDEHYDE CATALYSEE PAR DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

R. EL GHARBI

Faculté des Sciences et Techniques, BP W, SFAX, Tunisia

et

M. DELMAS\* et A. GASET

Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie (I.N.P.), 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

(Received in France 11 March 1982)

**Abstract**—The condensation of anethole with acetaldehyde leads only three stereoisomers to 4-anisyl-2,4,6-trimethyl-1,3-dioxacyclohexane. A reaction mechanism involving ionic intermediates as a result of the successive condensation of two acetaldehyde molecules is proposed.

Nos premiers travaux concernant la généralisation de la réaction de Prins aux homologues supérieurs du formaldéhyde ont montré que l'utilisation des résines échangeuses de cations comme catalyseur dans le cadre de cette réaction, permet à la différence des acides solubles, l'obtention de composés dioxanniques diversement substitués dans d'excellentes conditions de rendement et de sélectivité.<sup>1</sup>

L'application de cette méthode de synthèse à des propénylbenzènes d'origine végétale nous a conduit à étudier dans un premier temps, l'évolution du système anéthole 1 acétaldéhyde a pour lequel il apparaît que la diffusion des composants du milieu réactionnel dans le réseau polymère du catalyseur<sup>2</sup> et la solvation des espèces réactives<sup>3</sup> jouent un rôle déterminant. La discussion du mécanisme réactionnel de cette condensation que nous nous proposons d'aborder dans ce mémoire devra prendre en compte les données de la littérature relative à ce sujet. Néanmoins le fait que ces dernières traitent exclusivement du formaldéhyde conduit à penser, eu égard à sa structure particulière, qu'une transposition pure et simple des mécanismes proposés dans le cas du formaldéhyde ne saurait convenir. Nous allons donc tenter de proposer un chemin réactionnel qui traduit clairement les résultats expérimentaux obtenus dans nos conditions d'expérience et l'importance qu'il y a lieu d'attacher aux différences structurales notables qui apparaissent en solution entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

## RESULTATS

L'étude de l'évolution du système anéthole/acétaldéhyde, en milieu acide hétérogène, au moyen de la chromatographie en phase gazeuse, montre qu'il se forme un mélange de trois diastéréoisomères 1aA, 1aB, 1aC; le temps de rétention croissant correspond à l'ordre alphabétique.

La discussion du mécanisme réactionnel implique la connaissance de la structure de ces trois stéréoisomères non décrits dans la littérature, que nous allons nous attacher à élucider au moyen de la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13.

## Analyse structurale des dioxannes-1,3 stéréoisomères par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C

Il est généralement admis que ces hétérocycles à six chainons existent préférentiellement dans une conformation chaise plus ou moins déformée selon le nombre, la nature et la position des substituants portés par le cycle dioxannique.<sup>4</sup>

Pour chacune des huit possibilités structurales X<sub>1</sub>-X<sub>8</sub> (Tableau 1) que l'on peut envisager pour les stéréoisomères 1aA, 1aB, et 1aC, nous définissons l'énergie conformationnelle E<sup>4</sup>, comme étant la somme des énergies des différentes interactions gauches et 1,3-diaxiales intervenant entre les différents substituants de l'hétérocycle. Le calcul a été effectué moyennant les deux hypothèses suivantes: (a) Les règles d'additivité sont respectées quant à l'effet des diverses interactions considérées. (b) L'interaction gauche entre les groupements anisyle et méthyle n'étant pas évaluée dans la littérature, nous l'avons considérée, ce qui est raisonnable, comme étant peu différente de celle existant entre deux groupes méthyles vicinaux.

Il ressort des résultats résumés au Tableau 1 que, pour les structures X<sub>1</sub> à X<sub>6</sub>, le composé dioxannique existe préférentiellement dans une conformation chaise, la différence d'enthalpie entre formes chaise et croisée étant de l'ordre de 6 à 8 kcal/mole.<sup>9</sup>

Quant aux structures X<sub>7</sub> et X<sub>8</sub>, une forme chaise subissant d'importantes déformations reste préférable à la forme croisée sans exclure formellement cette dernière.

L'examen des données spectrales en RMN du proton

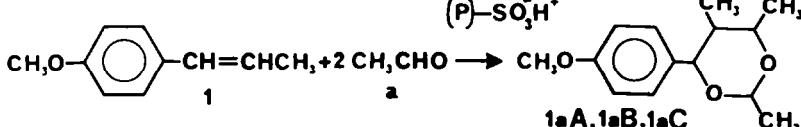


Tableau 1. Conformations chaises possibles pour les stéréoisomères 1aA, 1aB et 1aC

N°	Structure	Interaction CH <sub>3</sub> 5ax. / doublets oxy. (5,6)	CH <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> victinaux (4)	CH <sub>3</sub> /Ar victinaux	CH <sub>3</sub> /H 6a/2a (7)	Ar.ax/ H <sub>2</sub> ax. (7)	CH <sub>3</sub> 6ax. / H <sub>4</sub> ax. (8)	Ar.ax/ H <sub>6</sub> ax. (8)	ε* kcal/mole
X <sub>1</sub>			0,7	0,7					1,4
X <sub>2</sub>		0,9	0,7	0,7					2,3
X <sub>3</sub>			0,7	0,7	2		0,85		4,25
X <sub>4</sub>			0,7	0,7		1,6		1,6	4,6
X <sub>5</sub>		0,9		0,7	2		0,85		4,45
X <sub>6</sub>		0,9	0,7			1,6		1,6	4,8
X <sub>7</sub>			0,7	0,7	4				5,4
X <sub>8</sub>		0,9	0,7	0,7	4				6,3

\* Energie conformationnelle définie comme étant la somme des énergies dues aux différentes interactions.

\*\* Ar = groupement anisyle

(Tableau 2) et du carbone 13 (Tableau 3) devrait nous permettre d'attribuer à chacun des stéréoisomères 1aA, 1aB et 1aC l'une de ces 8 structures.

#### Stéréoisomère 1aA

Le couplage intense ( $J = 10$  Hz) qui apparaît entre protons en position 4 et 6 avec le proton en position 5 permet de conclure quant à l'orientation axiale de ces trois protons. Par ailleurs, les différences de déplacements chimiques en RMN du  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  observés en passant de l'anisyl-4 dioxanne-1,3 au composé 1aA, compte tenu des effets des groupes méthyles,<sup>4,10</sup> militent en faveur d'une orientation équatoriale pour les quatre substituants portés par le cycle dioxannique, ce qui

permet d'attribuer sans ambiguïté la conformation X<sub>1</sub> à l'isomère 1aA.

#### Stéréoisomère 1aB

Les principaux changements observés par rapport au spectre RMN du proton de l'isomère 1aA concernent essentiellement les constantes de couplage vicinales  $J_{\text{H}4-\text{H}5}$  et  $J_{\text{H}6-\text{H}5}$  ainsi que les déplacements chimiques des protons en 4 et 6 (Tableau 2). Ceci peut s'interpréter aisément si l'on considère le méthyle en 5 dans une orientation axiale, les trois autres substituants étant équatoriaux. Des valeurs comprises entre 2 et 2.5 Hz ( $J_{\text{H}4-\text{H}5} = 2.5$  Hz et  $J_{\text{H}5-\text{H}6} = 2.25$  Hz) sont en effet com-

Tableau 2. \*Données RMN du  $^1\text{H}$  relatives aux stéréoisomères 1aA, 1aB et 1aC:

Structure	$\delta$ H ppm				$\delta$ Me ppm				R ppm **	< $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ > Hz				
	H <sub>2</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>	Me <sub>2</sub>	Me <sub>5</sub>	Me <sub>6</sub>	Me-O-		H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	H <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	H <sub>5</sub> -H <sub>5</sub>	H <sub>5</sub> -H <sub>6</sub>	H <sub>6</sub> -H <sub>6</sub>
1aA	4,92	4,09	1,61	3,50	1,39	0,60	1,30	3,79	7,05	5,50	10,0	6,75	9,50	6,25
1aB	4,94	4,82	1,62	4,05	1,44	0,68	1,23	3,78	7,06	5,0	2,50	6,75	2,25	6,50
1aC	5,22	4,42	2,28	4,11	1,33	0,53	1,35	3,82	7,11	4,80	10,50	7,0	2,25	7,0

\*\* : R : massif des protons du noyau aromatique

\* : Les spectres ont été enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$  en prenant le TMS comme référence interne

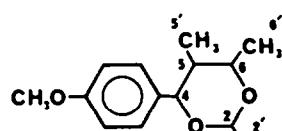
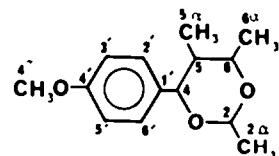


Tableau 3. \*Données RMN de  $^{13}\text{C}$  relatives aux stéréoisomères 1aA, 1aB et 1aC:

Position	$\text{C}_2$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_1$	$\text{C}_{2'}$	$\text{C}_{3'}$	$\text{C}_{4'}$	$\text{C}_{5'}$	$\text{C}_{6'}$	$\text{C}_{4''}$	$\text{C}_{2\alpha}$	$\text{C}_{5\alpha}$	$\text{C}_{6\alpha}$
Stéréoisomère														
1aA	98,7	84,9	42,0	78,4	132,5	113,8	128,9	159,5	128,9	113,8	55,1	21,3	12,3	19,4
1aB	99,3	81,3	38,1	75,8	133,0	113,5	126,4	158,6	126,4	113,5	55,0	21,2	5,6	18,8
1aC	91,4	79,4	38,5	72,8	132,6	113,8	128,5	159,5	128,5	113,8	55,0	21,5	12,35	13

\* : Les spectres ont été enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$  - Déplacements chimiques en ppm/TMS.

patibles avec une constante  $J_{\text{H}5\alpha-\text{H}4\alpha \text{ ou } 6\alpha}$  et sont donc la conséquence de l'orientation axiale du méthyle en 5.

Les protons en 4 et 6 sont déblindés de 0.25 ppm par rapport à ceux de l'anisyl-4 dioxa-1,3 cyclohexane dans les mêmes positions. Ceci apporte un argument supplémentaire à la présence du méthyle en 5 dans une orientation axiale puisqu'un méthyle équatorial conduirait à un blindage ( $\delta_{4\alpha \text{ ou } 6\alpha/5\alpha} = +0.20$  ppm et  $\delta_{4\alpha \text{ ou } 6\alpha/3\alpha} = -0.46$  ppm).<sup>4,10</sup> ( $\delta_{i/j}$  est la contribution du méthyle en position  $j$  au déplacement chimique du proton en position  $i$ . Un signe + indique un déblindage).

Par ailleurs le fait que dans le composé 1aA, le méthyle en 5 résonne à 0.60 ppm contre une valeur de 0.68 ppm observée dans le cas de l'isomère 1aB confirme l'orientation axiale attribuée au méthyle en 5 de cet isomère dans la mesure où un méthyle équatorial résonne à un champ plus fort qu'un méthyle axial.<sup>4</sup>

En RMN du  $^{13}\text{C}$ , le blindage observé pour le carbone  $\text{C}_{5\alpha}$  s'interprète aisément si l'on tient compte des effets des substituants portés par les carbones  $\text{C}_4$  et  $\text{C}_6$ . Le carbone d'un méthyle équatorial en 5 résonne à un champ plus fort que celui du méthyle axial dans la même position<sup>11</sup> ( $\Delta\delta = 3.5$  ppm). L'introduction d'un substituant équatorial en 4 ou 6 n'influence que très peu la résonance du carbone  $\text{C}_{5\alpha}$ : équatorial alors qu'elle blinde celle du carbone  $\text{C}_{5\alpha}$  axial de 5 ppm environ.<sup>4</sup> Dans le cas de l'isomère 1aA nous avons noté pour  $\text{C}_{5\alpha}$  un déplacement chimique de 12.3 ppm très proche de celui noté par Eliel et al.<sup>11</sup> pour le même carbone du t-butyl-2 méthyl-5 dioxa-1,3 cyclohexane trans. Lorsque le méthyle occupe une position axiale ces auteurs ont noté un déplacement chimique de 15.9 ppm pour le même carbone. Si l'on se réfère à cette valeur et que l'on tienne compte des effets des deux substituants équatoriaux en 4 et 6 ( $\delta_{\text{C}_{5\alpha/4\alpha \text{ ou } 6\alpha}} = -5$  ppm), on obtient une valeur compatible avec le déplacement chimique expérimental ( $\delta_{\text{C}_{5\alpha}} = 5.6$  ppm).

Ces résultats permettent de conclure à l'existence du stéréoisomère 1aB dans la conformation  $\text{X}_2$ .

#### Stéréoisomère 1aC

L'intensité élevée du couplage entre le proton en position 4 avec celui en position 5 ( $J_{\text{H}4-\text{H}5} = 10.5$  Hz) caractérise l'orientation équatoriale du groupe anisyle en 4 et du méthyle en 5. La valeur de la constante de couplage  $J_{\text{H}5-\text{H}6}$  suggère quant à elle une orientation axiale pour le méthyle en 6 confirmée par le déplacement des signaux des protons en 2 et 4 vers la région des champs faibles<sup>4,10</sup> qui ressort de la comparaison du spectre du composé 1aC à celui du composé 1aA.

En RMN du  $^{13}\text{C}$ , nous observons pour  $\text{C}_{6\alpha}$  un blindage de 6.4 ppm, par rapport à la position du signal de ce même carbone dans l'isomère 1aA, attribuable à la situation diaxiale-1,3 de la liaison portant ce carbone vis-à-vis de deux hydrogènes syn-axiaux.<sup>4</sup>

Il faut souligner enfin que les carbones 2, 4 et 6 présentent par rapport à ceux de l'isomère 1aA un blindage de 7.3, 3.6 et 5.6 ppm respectivement. Ces déplacements vont dans le sens des paramètres déterminés par Riddell et al.,<sup>12,13</sup> traduisant les effets du passage du méthyle en 6 de la position équatoriale à la position axiale sur la résonance des carbones  $\text{C}_2$  ( $\Delta\delta = -8.2$  ppm),  $\text{C}_4$  ( $\Delta\delta = -5$  ppm) et  $\text{C}_6$  ( $\Delta\delta = -5.1$  ppm), et confirment l'attribution de la structure  $\text{X}_1$  au stéréoisomère 1aC.

La connaissance du milieu réactionnel en fin de transformation que nous venons de préciser doit maintenant être complétée par l'étude détaillée des différents phénomènes liés à la structure des réactifs de départ et à la nature du milieu réactionnel pour envisager une approche rationnelle du mécanisme de cette condensation.

**Influence du milieu réactionnel et de la structure des molécules de départ sur l'évolution de la réaction**  
**Structure de l'aldéhyde.** Ucciani et al.<sup>14</sup> ont montré qu'en présence d'une résine échangeuse de cations, les aldéhydes aliphatiques peuvent subir une cyclotrimérisation: la position de l'équilibre entre formes monomère et polymère dépendant de la température. Ceci nous a conduit à rechercher dans un premier temps la structure (monomère ou polymère) de l'entité électrophile issue de la protonation de l'acétaldéhyde, qui va interagir avec la double liaison éthylénique de l'anéthole. C'est dans ce but que nous avons entrepris une étude comparative des différentes formes de l'acétaldéhyde (monomère, paraldéhyde, métaldéhyde) vis-à-vis du même substrat éthylénique dans des conditions opératoires rigoureusement identiques.

Les résultats rapportés sur la Fig. 1 montrent que lorsque le paraldéhyde est utilisé à la place de l'acétaldéhyde monomère (Fig. 1), la vitesse de la transformation diminue. L'explication de cette différence de comportement entre ces deux formes de l'aldéhyde réside très probablement dans le fait que le paraldéhyde doit subir au préalable une dépolymérisation. A cet égard, nous avons vérifié qu'en l'absence d'alcène à 20° le paraldéhyde se dépolymérise en présence de l'échangeur d'ions. Il est aisé de suivre cette dépolymérisation au moyen de la chromatographie en phase vapeur et de la RMN du proton. La disparition progressive du quadru-

plet situé vers 5 ppm confirme sans ambiguïté cette dépolymérisation.

Dans le cas du métaldéhyde, solide très peu soluble dans les solvants utilisés, sa disparition progressive, en milieu acide en l'absence d'alcène, visualise la dépolymérisation contrôlée en CPV. Il faut souligner que l'évolution de l'équilibre: forme monomère  $\rightleftharpoons$  forme polymère n'a pu être suivie qu'en se plaçant dans des conditions d'hydratation de la résine qui limitent au maximum le développement de la réaction de crotonisation.

La stéréochimie de la réaction semble par ailleurs indépendante de la structure de l'aldéhyde utilisé puisque nous observons à 20° les mêmes proportions des stéréoisomères 1aA (23%) 1aB (40%) et 1aC (31%) que l'on parte de l'acétaldéhyde monomère, du paraldéhyde ou du métaldéhyde.

*Structure de l'alcène.* L'anéthole utilisé dans nos différents essais est le produit commercial dont la structure est à 98% E. Dans le but d'examiner l'effet de la structure de l'alcène sur l'évolution stéréochimique de la réaction, nous avons synthétisé selon une méthode décrite récemment dans la littérature,<sup>15,16</sup> l'anéthole où l'isomère Z est majoritaire (Z/E = 2/1) à partir de l'anisaldéhyde.

Il ressort d'une série d'essais effectués dans des conditions rigoureusement identiques sur l'anéthole E et le mélange d'isomères (Z/E = 2/1) qu'il n'apparaît aucune modification de réactivité concernant le temps de réaction, le rendement global et la stéréochimie (proportions inchangées pour 1aA, 1aB, 1aC).

*Nature du milieu réactionnel.* L'étude de la réaction dans différents solvants organiques montre que d'une façon générale l'évolution du système est peu sensible à leurs propriétés physico-chimiques caractérisées par les paramètres  $\epsilon$ ,  $\mu$  et  $E_r$ .<sup>17</sup> Dans les solvants non miscibles à l'eau (hexane, toluène, bromobenzène et nitrobenzène) la réactivité optimale observée dans l'hexane a été attribuée à un phénomène de diffusion compétitive dans les pores de la résine des différents composants du milieu réactionnel.<sup>2</sup>

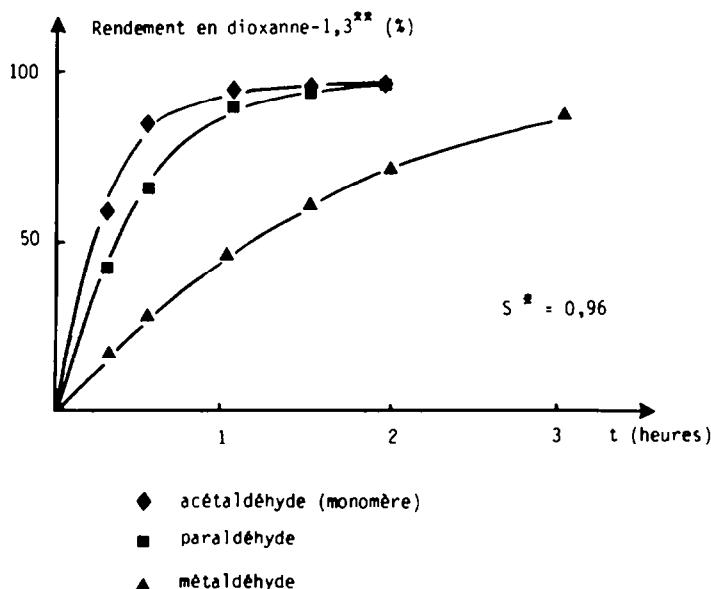
Dans les solvants miscibles à l'eau<sup>3</sup> (dioxane-1,4, diméthoxy-1,2 éthane, acetonitrile et méthanol) il apparaît par contre une diminution de réactivité parallèlement à l'augmentation du pouvoir solvatant des cations selon la classification de Parker.<sup>12</sup>

#### Discussion du mécanisme réactionnel proposé

Le mécanisme de la réaction de Prins a fait l'objet de nombreuses études limitées exclusivement au cas où le formaldéhyde est utilisé comme réactif.

Une des premières propositions mécanistiques formulée en 1952 par Arundale et Mileska faisait état de la participation du formaldéhyde sous forme monomère dans le processus réactionnel.<sup>18</sup> Elle fut par la suite discutée par plusieurs auteurs,<sup>19-22</sup> notamment par Coussemant *et al.*<sup>23-26</sup> dès l'instant où il fut admis que le formaldéhyde ne peut exister sous forme monomère que dans d'infimes proportions quelle que soit la nature du milieu réactionnel.

Nous avons récemment rapporté<sup>20</sup> la plupart des mécanismes proposés à ce jour dans le cadre de cette



$$* S = \text{sélectivité} = \frac{\% \text{ de } 1aA + 1aB + 1aC \text{ formés}}{\% \text{ 1 disparu}}$$

<sup>\*\*</sup> 1aA + 1aB + 1aC

<sup>\*\*</sup>  $\text{P}-\text{SO}_3^- \text{ H}^+$  : Lewatit SP 120 (Bayer A.G.)

Fig. 1. Influence de la structure de l'aldéhyde sur la réaction:  
anéthole + éthanal  $\xrightarrow[\text{hexane}]{\text{P}-\text{SO}_3^- \text{ H}^+, 20^\circ}$  anisyl-4 triméthyl-2,5,6  
dioxane-1,3.

réaction avec le formaldéhyde en milieu acide homogène et montré qu'en catalyse acide supportée, il ya a lieu de prendre en compte l'influence des différentes formes réactives du formaldéhyde présentes en solution ainsi que le rôle joué par la structure polymère du catalyseur.

Dans la condensation de l'acétaldéhyde et l'anéthole, la formation des différents stéréoisomères semble très peu dépendante de la structure de l'acétaldéhyde en début de réaction. Un tel résultat va dans le sens de l'existence d'une entité réactive commune à l'acétaldéhyde monomère, le paraldéhyde et le métaldéhyde dans la phase initiale de la condensation qui ne peut guère être que la molécule d'acétaldéhyde protoné  $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{OH}$ .

La formation du carbocation intermédiaire résultant de l'attaque de l'entité électrophile issue de la protonation de l'acétaldéhyde monomère, sur la double liaison éthyénique de l'anéthole constitue donc le point de départ de notre raisonnement. L'évolution de ce carbocation vers le composé dioxannique peut être envisagée selon les deux processus [P] et [P'] schématisés sur la Fig. 2.

Le processus [P'] nécessite la présence d'une quantité d'eau libre suffisante dans le milieu réactionnel comme cela ressort des résultats relatifs au formaldéhyde rapportés par Coussemant *et al.*<sup>25,26</sup> La quantité d'eau très limitée et localisée dans l'environnement des espèces ioniques<sup>2,3</sup> permet de penser qu'un tel processus aura peu de chance d'intervenir dans de telles conditions de réaction dans la mesure où ces molécules sont engagées

dans un processus de solvatation qui rend particulièrement difficile leur participation éventuelle à la formation d'un diol.<sup>27</sup>

Le processus [P] (Fig. 2) qui n'a pas été retenu dans les travaux récents concernant le formaldéhyde du fait de la structure particulière de celui-ci, nous paraît plus compatible avec le comportement de l'acétaldéhyde dans sa condensation avec l'anéthole. La Fig. 3 décrit les différentes structures  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et  $\alpha_4$  que peut prendre le carbocation résultant de l'étape préliminaire. Leurs évolutions vers le dioxa-1,3 cyclohexane que nous proposons ensuite pour ce dernier, sont schématisées par les voies [P<sub>1</sub>] et [P<sub>2</sub>] (Fig. 3).

*A priori* aucune des quatre structures  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  n'est nettement défavorisée en terme de contraintes stériques. D'autre part l'hypothèse de passage par un ion tétragonal intermédiaire proposé par certains auteurs dans le cas du formaldéhyde<sup>19,22,23</sup> n'est guère probable dans la mesure où la présence du groupement anisyle en  $\alpha$  de la charge positive sera en faveur d'un carbocation classique.<sup>27,29,30</sup>

Il est néanmoins raisonnable d'envisager une compétition entre les processus d'évolution de ces espèces électrophiles, dont dépendra la stéréochimie de la réaction, qui devra prendre en compte: (a) les contraintes stériques pouvant se développer au niveau des structures des intermédiaires cationiques obtenus par addition d'une molécule d'acétaldéhyde aux carbocations  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . (b) des

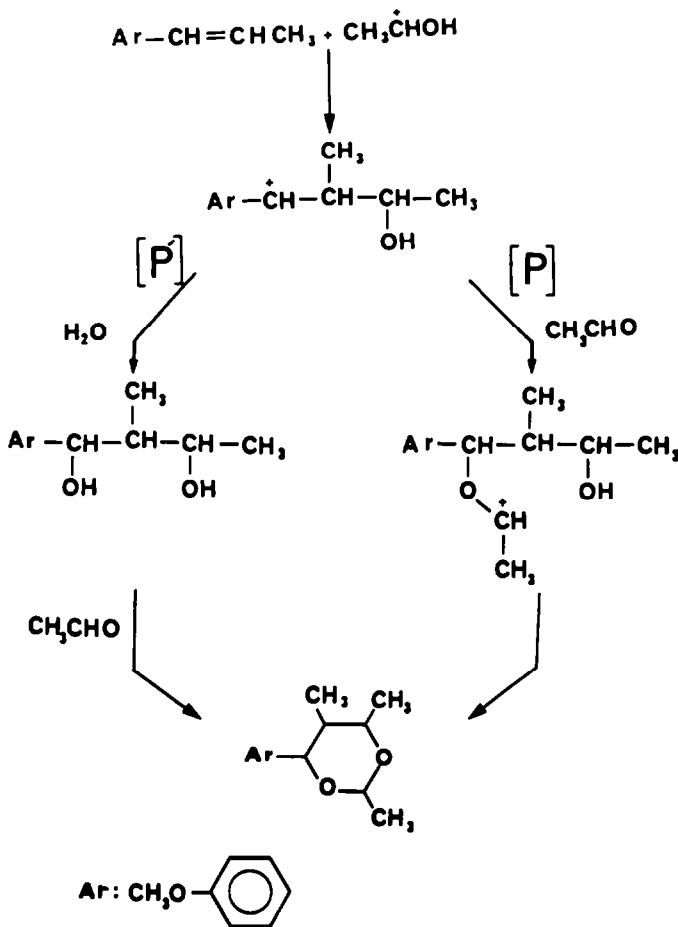


Fig. 2. Processus d'évolution ionique ou moléculaire du carbocation formé par l'addition de l'acétaldéhyde protoné sur l'anéthole.

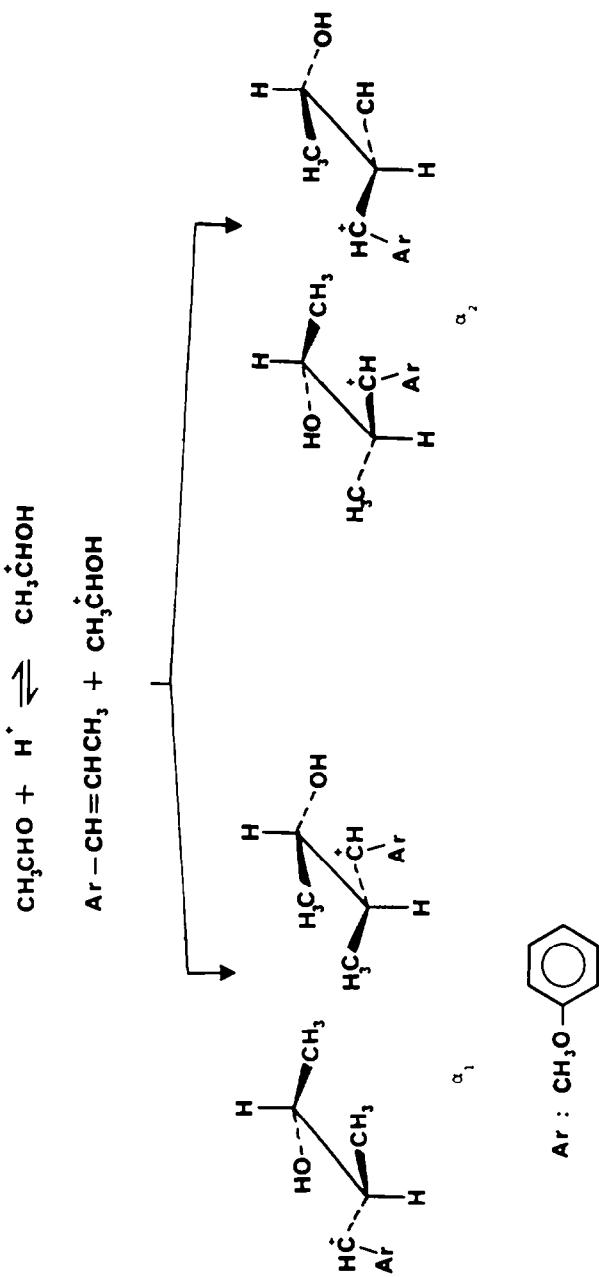


Fig. 3. Conformation  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  du carbocation intermédiaire.

interactions gauches et 1,3 diaxiales au niveau des structures dioxanniques pouvant se former à partir de ces processus, (c) l'évolution cinétique de chaque étape de la réaction.

#### Processus [P<sub>1</sub>]

La voie [P<sub>1</sub>] décrit l'évolution du carbocation  $\alpha_1$  qui fait suite à l'addition d'une molécule d'acétaldehyde conduisant à l'hétérocyclisation. A priori, les deux intermédiaires cationiques considérés  $\alpha_1$  et  $\alpha_1''$  peuvent évoluer vers quatre composés dioxanniques (X<sub>1</sub>, X<sub>7</sub>, X<sub>4</sub> et X<sub>5</sub>) parmi lesquels la structure X<sub>1</sub> est la seule à avoir été identifiée en cours et en fin de réaction. Un tel résultat peut s'interpréter si l'on considère les contraintes stériques intervenant soit dans les structures dioxanniques soit dans les intermédiaires cationiques  $\alpha_1$  et  $\alpha_1''$  dont on peut raisonnablement penser que le structure est proche de l'état final (Fig. 4.1).

L'interconversion  $\alpha_1'a \rightleftharpoons \alpha_1'b$  permet en effet à l'intermédiaire  $\alpha_1$  de se placer préférentiellement dans la configuration énergétique la plus favorable ( $\alpha_1'a$ ) où le groupement méthyle<sup>+</sup> en 2 ne présente pas d'interaction avec le squelette carbo-oxygéné.

Quant à l'intermédiaire  $\alpha_1''$ , les formes spatiales intervenant au moment de la cyclisation schématisées par  $\alpha_1''a$  et  $\alpha_1''b$  sont défavorisées par rapport à  $\alpha_1'a$  par la position du groupement anisyle dans l'une ( $\alpha_1''a$ ) et celle du groupement méthyle en 6 dans l'autre ( $\alpha_1''b$ ). Dans le même ordre d'idées la différence entre les énergies conformationnelles des structures X<sub>4</sub> et X<sub>5</sub>, d'une part et la structure X<sub>1</sub>, d'autre part, de l'ordre de 3 kcal/mole, défavoriseront probablement l'évolution du carbocation  $\alpha_1$  vers l'intermédiaire  $\alpha_1''$ .

#### Processus [P<sub>2</sub>]

Le processus [P<sub>2</sub>] traduit les différentes possibilités d'évolution du carbocation  $\alpha_2$  (Fig. 4.2).

<sup>+</sup>La numérotation des carbones dans les intermédiaires  $\alpha_1$  est celle utilisée pour les structures dioxanniques correspondantes.

L'équilibre d'interconversion faisant intervenir la libre rotation autour de la liaison O-C<sub>2</sub> au niveau de l'intermédiaire  $\alpha_2$  n'a guère de chance d'apparaître à cause de la différence d'énergie conformationnelle qui apparaît entre les structures dioxanniques correspondantes ( $\Delta E X_6/X_2 = 4$  kcal/mole). Si l'on se réfère à ce paramètre énergétique, la formation de la structure X<sub>3</sub> devrait être moins favorisée que celle de X<sub>6</sub> ( $\Delta E X_3/X_2 = 1.95$  kcal/mole) et encore moins celle de X<sub>5</sub> ( $\Delta E X_5/X_2 = 2.5$  kcal/mole). Cependant, indépendamment des conditions expérimentales utilisées à température ordinaire (20°), la proportion de X<sub>3</sub> est peu différente de celle de X<sub>2</sub> en début de réaction, alors que le stéréoisomère X<sub>6</sub> n'apparaît pas. Ceci suggère que pour une valeur de  $\Delta E < 2$  kcal/mole le carbocation  $\alpha_2$  évolue sous contrôle cinétique alors que pour  $\Delta E > 2$  kcal/mole, cette évolution devient plus sensible aux données thermodynamiques.

Nos résultats relatifs à d'autres aldéhydes que nous discuterons ultérieurement ainsi que ceux rapportés par Griengl et Geppert<sup>11</sup> concernant la condensation du benzaldéhyde avec le phényl-1 propène-1 en milieu acide homogène, sont en faveur de cette hypothèse. En effet le remplacement de l'acétaldehyde par un aldéhyde aliphatic ou aromatique défavorise la formation des structures à substituant axial en 6 qui n'apparaissent plus dans le milieu réactionnel.

L'équilibre d'interconversion  $\alpha_2'a \rightleftharpoons \alpha_2'b$  fait intervenir la possibilité de rotation autour des liaisons C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> et C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. Un réarrangement par rotation autour de la liaison O-C<sub>2</sub> paraît hautement improbable dans la mesure où la formation de la structure à méthyle axial en 6 selon ce chemin réactionnel nécessiterait le passage par un intermédiaire dioxannique énergétiquement défavorisé. Par contre, la cyclisation de l'intermédiaire  $\alpha_2'b$  permet d'éviter ce type de contraintes stériques.

Il apparaît donc à travers cette discussion qu'un mécanisme intermoléculaire présentant une succession d'étapes faisant intervenir des intermédiaires ioniques permet de décrire la stéréochimie de la réaction.

L'intervention notable des intermédiaires ioniques  $\alpha_1$

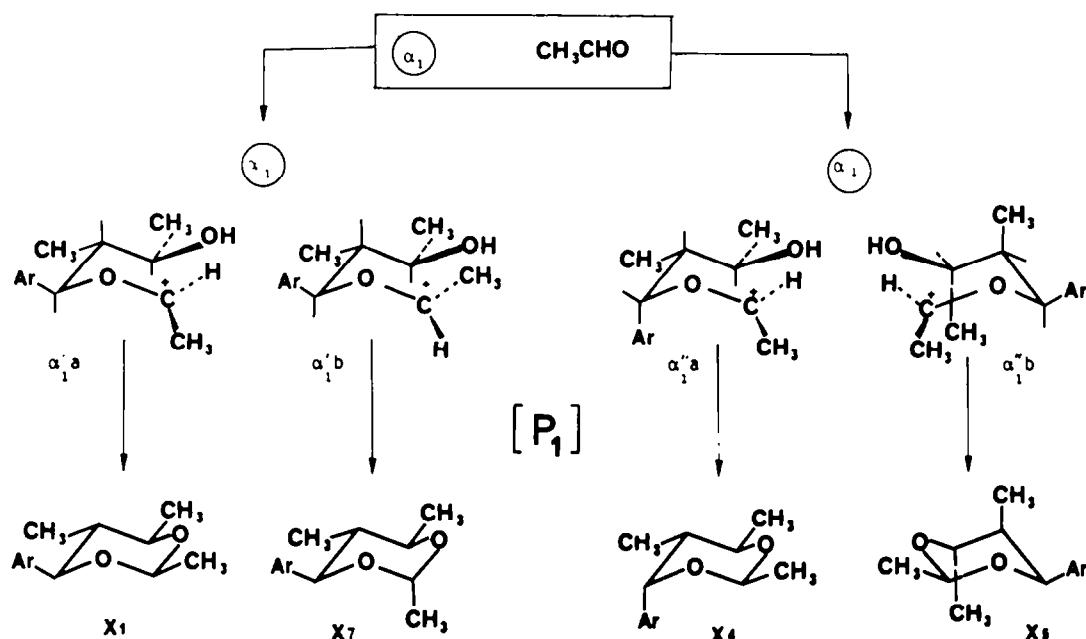
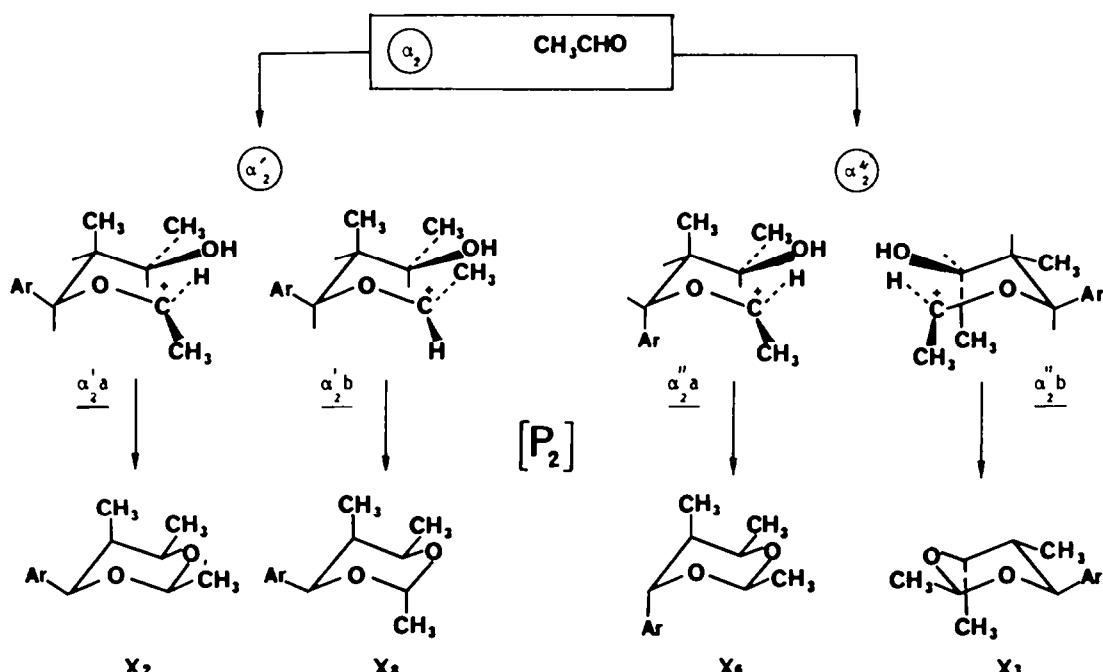


Fig. 4.1. Processus d'évolution P<sub>1</sub>.

Fig. 4.2. Processus d'évolution  $P_2$ .

dans le processus réactionnel trouve un support expérimental supplémentaire dans l'absence d'effet, sur la stéréochimie de la réaction, de la structure de l'alcène de départ.

Toutefois, il semble à priori surprenant qu'un tel mécanisme soit peu sensible à la variation des paramètres  $\epsilon$ ,  $\mu$  et  $E_T$  de solvant organique non miscible à l'eau.

Ceci n'est en fait pas surprenant si l'on tient compte d'une part du phénomène de diffusion compétitive<sup>2</sup> et d'autre part de la structure spécifique de l'échangeur d'ions. En effet la forte concentration des groupes l'avancement de la réaction<sup>3</sup> et confirme l'intervention de joue un rôle original quant à la solvation des intermédiaires cationiques ainsi localisés dans l'espace à la différence du milieu acide homogène.

Dans le cas des solvants présentant un important pouvoir solvatant des cations, la corrélation notée entre cet effet et la réactivité observée met en valeur l'importance de l'état de solvation des espèces ioniques sur l'avancement de la réaction<sup>3</sup> et confirme l'intervention de ces derniers dans le processus réactionnel.

Par ailleurs la limitation de la réaction de crotonisation de l'acétaldéhyde par rapport au milieu acide homogène milite également en faveur d'une stabilité plus importante de la molécule d'acétaldéhyde protonée liée à une meilleure solvation à l'intérieur des pores de la résine, celle-ci ayant un taux d'hydratation convenable.

En conclusion, la discussion du mécanisme de la condensation entre l'anéthole et l'acétaldéhyde permet de proposer un chemin réactionnel faisant intervenir une succession d'étapes: l'attaque nucléophile de la double liaison éthylénique de l'anéthole sur la molécule d'acétaldéhyde protonée, engendre un intermédiaire cationique où la charge positive se trouve stabilisée par le groupement anisyle. L'entité électrophile issue de cette première étape se condense avec une molécule

d'acétaldéhyde et permet la formation d'un intermédiaire ionique qui évolue vers l'hétérocycle dioxygéné.

La discussion des possibilités d'existence des différents processus intermoléculaires qui apparaissent dans ce schéma réactionnel met en évidence une compétition sensible aux données thermodynamiques et cinétiques intervenant dans ces différentes voies d'évolution. C'est sur cette base que nous avons pu interpréter la formation privilégiée des trois dioxannes-1,3 stéréoisomères 1aA, 1aB et 1aC parmi les huit possibilités envisagées.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Synthèse de l'anéthole Z + E (2/1)

L'anéthole où l'isomère Z est majoritaire a été synthétisé à partir de l'anisaldehyde en utilisant un procédé de transfert solide liquide appliqué à la réaction de Wittig.<sup>15,16</sup>

##### Condensation de l'anéthole avec l'acétaldéhyde

On introduit dans un triclo de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'un système de chauffage thermostaté, l'aldéhyde ( $4.2 \cdot 10^{-2}$  mole), l'anéthole ( $210^{-2}$  mole) et 20 cm<sup>3</sup> de solvant organique. Après courte agitation, le catalyseur est introduit en quantité équivalente à  $1210^{-3}$  mole d'ions H<sup>+</sup> et le mélange réactionnel est agité à 20°.

L'évolution de la réaction est contrôlée au moyen de la chromatographie en phase gazeuse. Le dosage de l'anéthole et des dioxo-1,3 cyclohexanes stéréoisomères est effectué avec une précision de  $\pm 2\%$  en utilisant un étalon externe; les coefficients de réponse relatifs de chacun d'eux vis-à-vis de l'étalon étant déterminé à partir de produits purs. Les coefficients de réponse entre les stéréoisomères 1aA, 1aB et 1aC sont voisins de 1. Pour effectuer nos mesures, nous avons utilisé un appareil Varian A 2800 à ionisation de flamme équipé d'une colonne non polaire Varian ov 101.

Le taux d'hydratation des résines déterminé par la méthode de dosage de l'eau de Karl Fisher appliquée aux échangeurs d'ions est de  $200 \pm 20$  mg d'eau par gramme de résine sèche dans chacun de nos essais (2,3).

Les stéréoisomères 1aA, 1aB et 1aC ont été séparés par chromatographie sur colonne 'e gel de silice en utilisant l'hexane comme éluant.

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Brucker-WH90. Les spectres de RMN du carbon 13 ont été enregistrés sur un appareil Brucker WP 60 (15.08 MHz). Dans les deux cas le chloroforme deutérié est utilisé comme solvant, le TMS comme référence interne.

**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 M. Drogerys pour la fourniture des échangeurs d'ions.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>R. El Gharbi, M. Delmas et A. Gaset, *Synthesis* 361 (1981).
- <sup>2</sup>E. El Gharbi, M. Delmas et A. Gaset *Chimia* 35, 478 (1981).
- <sup>3</sup>R. El Gharbi, M. Delmas et A. Gaset, *Chimia* 36 (1982).
- <sup>4</sup>J. P. Gorricon, Thèse doctorat ès-sciences, Université Paul Sabatier, Toulouse, No. 713 (1976).
- <sup>5</sup>K. Pihlaja et S. Luoma, *Acta. Chem. Scand.* 22, 2401 (1968).
- <sup>6</sup>E. L. Eliel et M. C. Knoeber, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3444 (1968).
- <sup>7</sup>F. W. Nader et E. L. Eliel, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3050 (1970).
- <sup>8</sup>F. W. Nader, *Tetrahedron Lett.* 1207 et 1591, (1975).
- <sup>9</sup>M. Anteunis et coll, *Hétérocycles* 4, 293 (1976).
- <sup>10</sup>P. Maroni, L. Cazaux, J. P. Gorricon, P. Tisnes et J. G. Wolf, *C. R. Acad. Sci.* 274C, 528 et 546 (1972).
- <sup>11</sup>E. L. Eliel, V. S. Rao, F. W. Viermappet et G. Z. Jaur, *Tetrahedron Lett.* 4339 (1975).
- <sup>12</sup>F. G. Riddell, *J. Chem. Soc. B*, 331 (1970).
- <sup>13</sup>G. M. Kellie et F. G. Riddell, *J. Chem. Soc. B*, 1030 (1971).
- <sup>14</sup>M. Cossu et E. Ucciani, *C. R. Acad. Sc. Série C*, 277, 1145 (1973).
- <sup>15</sup>M. Delmas, Y. Le Bigot et A. Gaset, *Tetrahedron Lett.* 21, 4831 (1980).
- <sup>16</sup>Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset, *Synthetic Communications* 12, 107 (1982).
- <sup>17</sup>E. M. Kosower, *J. Chem. Phys.* 61, 230 (1964).
- <sup>18</sup>E. Arundale et K. Mileska, *Chem. Rev.* 51, 505 (1952).
- <sup>19</sup>C. L. Wilkins et R. S. Marianelli, *Tetrahedron* 26, 4131 (1970).
- <sup>20</sup>M. Delmas et A. Gaset, *J. Mol. Catal.* 14, 269 (1982).
- <sup>21</sup>J. F. Walder et A. F. Chadwick, *Ind. Engng Chem.* 39, 974 (1947).
- <sup>22</sup>A. T. Blomquist et J. Wolinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3447 (1957).
- <sup>23</sup>M. Karpaty, M. Hellin, M. Davidson et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.* 1736 (1971).
- <sup>24</sup>C. Bocard, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Tetrahedron Lett.* 6, 491 (1969).
- <sup>25</sup>J. Gaillard, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.* 3360 (1967).
- <sup>26</sup>J. Gaillard, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.* 2987 (1964).
- <sup>27</sup>M. Delmas, Thèse Doctorat ès-sciences, I.N.P. Toulouse, No. 45 (1980).
- <sup>28</sup>O. Meresz, K. P. Leung et A. S. Denes, *Tetrahedron Lett.* 2797 (1972).
- <sup>29</sup>E. E. Swissman, R. A. Schnettler et P. S. Portoghesi, *J. Org. Chem.* 30, 797 (1965).
- <sup>30</sup>H. Griengl et W. Sieber, *Monatsh. Chem.* 104, 1008 et 1027 (1973).
- <sup>31</sup>H. Griengl et K. P. Geppert, *Monatsh. Chem.* 107, 421 (1976).
- <sup>32</sup>A. J. Parker, *Chem. Rev.* 69, 1 (1969).
- <sup>33</sup>R. El Gharbi, Thèse doctorat ès-sciences, Faculté des Sciences, Tunis (1982).