

376
972
90

50376
1972
90

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

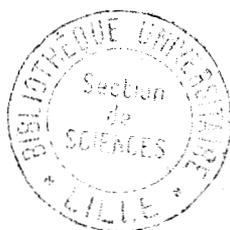
pour obtenir

le titre de Docteur 3ème Cycle Chimie Organique

par

Michel LAGRENEE

Assistant à l'Université



REACTIONS DE TETRAHYDOPYRANNYLATION
DES CORPS A HYDROGENE MOBILE
QUELQUES TRANSFORMATIONS DES
TETRAHYDOPYRANNYL NITROALCANES



030 054131 2

Membres du Jury : MM. GLACET, Président
LANDAIS, Examineur
ADRIAN, Examineur

M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M.	VAILLAND Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques
M.	PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M.	SAVART Jean	Chimie Générale
M.	SCHALLER François	Zoologie
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M ^{le}	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Zoologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Analyse Numérique
M.	CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique

M.	COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVRARD Micheline	Chimie
M.	FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FROELICH Daniel	Chimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M.	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M.	JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANDAIS Jean	Chimie Organique
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Gestion
Mle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M.	MAES Serge	Physique
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M.	MONTTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M.	MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M.	OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M.	PANET Marius	Physique Industrielle
M.	PAQUET Jacques	Géotechnique
M.	PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M.	RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M.	SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SMET Pierre	Physique

M. SOMME Jean
M^{le} SPIK Geneviève
M. THOMAS Daniel
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WATERLOT Michel
M^{me} ZINN JUSTIN Nicole

Géographie
Chimie Biologique
Chimie Minérale Appliquée
Informatique
Psychologie
Chimie Minérale
Génie Mécanique
Géologie
Mathématiques

A MON MAITRE,

LE PROFESSEUR CHARLES GLACET.

Ces recherches ont été effectuées dans le laboratoire de Chimie Organique 1 de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je rends hommage à Monsieur le Professeur Glacet dont la grande expérience et les conseils m'ont permis de mener à bien ce travail.

Monsieur le Professeur Landais a accepté de venir juger mon travail ; je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie également Monsieur Adrian qui a bien voulu faire partie de mon Jury.

S O M M A I R E

-o-o-o-o-

INTRODUCTION

CHAPITRE I

- Réaction de tétrahydropyrannylation des corps à hydrogène mobile 2
- Influence de l'encombrement stérique 18
- Mécanisme 21
- Mode opératoire 24

CHAPITRE II

- Etude de quelques transformations des tétrahydropyranyl nitroalcanes ... 37
- Mode opératoire 42

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

I N T R O D U C T I O N

La recherche, la mise au point des méthodes de préparations, l'étude des propriétés des α -aminotétrahydropyranes, ainsi que leur utilisation pour obtenir certains aminoalcools, sont les principales étapes des travaux de Ch. Glacet et collaborateurs. Ces derniers ont montré que l'hydrolyse, l'aminolyse, l'amidolyse, la décomposition thermique des aminoépoxydes, ainsi que la thermolyse des sels de N-(α -tétrahydropyranyl) ammoniums quaternaires pouvaient s'interpréter par un mécanisme unique, basé sur la grande mobilité du radical α -tétrahydropyranyl.

Les aminoépoxydes, du fait de cette mobilité du radical α -tétrahydropyranyl, qui est voisine de celle de l'atome d'hydrogène, sont des amines particulières. Leur réaction sur les composés à hydrogène mobile en est un exemple.

Certaines transformations des corps obtenus ont été étudiées.

C H A P I T R E I

-O-O-O-

REACTIONS DE TETRAHYDROPYRANNYLATION DES

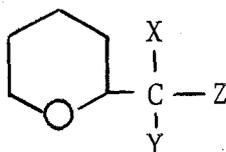
CORPS A HYDROGENE MOBILE

Nous nous proposons d'étudier dans le présent chapitre, les réactions de remplacement d'un atome d'hydrogène d'un corps à hydrogène mobile par un radical α -tétrahydropyrannyle.

Certaines de ces réactions ont été précédemment étudiées par d'autres auteurs.

-O-O-O-O-O-

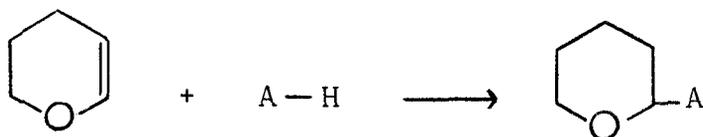
Les aminoépoxydes, amidoépoxydes et les composés de formule générale



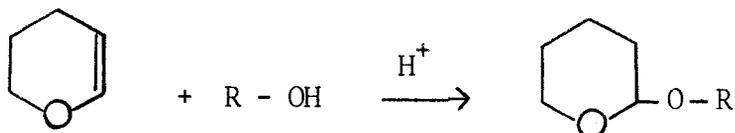
où parmi les radicaux X, Y, Z, il en existe au moins un qui soit attracteur d'électrons, peuvent être préparés par plusieurs méthodes.

La première technique consiste dans l'action directe du composé à hydrogène mobile sur le Δ_2 -dihydropyranne.

Le dihydropyranne a la remarquable propriété, commune aux oxydes vinyliques, de donner lieu à des réactions de condensation avec les corps à hydrogène mobile. Ces réactions d'addition peuvent être réalisées plus ou moins facilement :

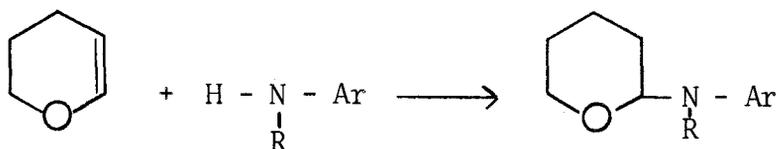


R. Paul (1) en fournit quelques exemples classiques. Les acides halohydriques et les acides organiques s'additionnent spontanément. L'eau, les alcools et les phénols nécessitent une catalyse acide :



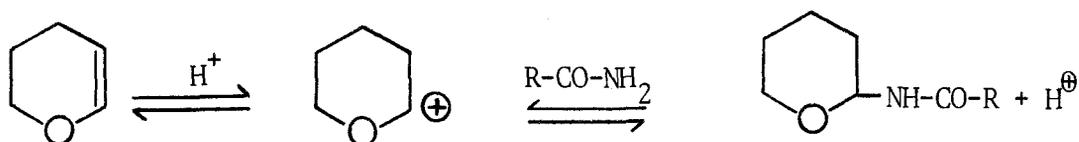
avec R = H, alkyl, phényl.

Les amines non tertiaires peuvent être considérées comme des corps à hydrogène mobile ; dans ce cas la condensation aboutit aux α -aminotétrahydropyranes. C'est par cette voie que Ch. Glacet (2) a préparé pour la première fois un aminoépoxyde : l' α -anilino-tétrahydropyrane. La condensation se réalise vers 140° en présence de traces de phosphate d'aniline. La faible stabilité thermique des produits finaux limite cette réaction aux amines dont les ions ammoniums se dissocient facilement : les amines aromatiques, par exemple l'aniline, la toluidine, la N-méthyl aniline :

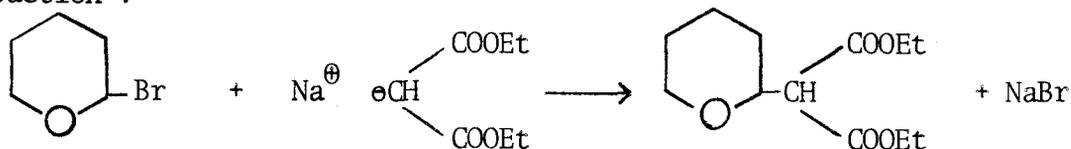


avec R = H, CH₃

En présence d'un catalyseur acide, les amides s'additionnent également au Δ_2 -dihydropyranne (3)



Une seconde technique consiste à faire réagir l' α -bromotétrahydropyranne sur les composés à hydrogène mobile du type corps à méthylène actif sodé. Cette réaction a été étudiée par Zelinski et ses collaborateurs (4). Ils ont ainsi synthétisé l' α -tétrahydropyranyl malonate d'éthyle selon la réaction :



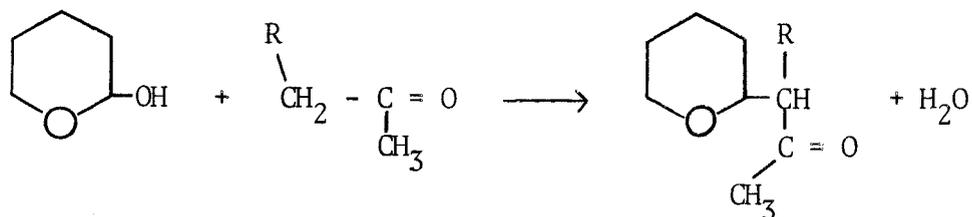
L' α -hydroxytétrahydropyranne, préparé selon Paul (1) par hydratation du Δ_2 -dihydropyranne réagit sur les corps à hydrogène mobile. Cette réaction a été étudiée par plusieurs auteurs.

Glacet (5) condense ainsi l'ammoniac, les amines primaires et secondaires suffisamment basiques et peu encombrées stériquement. La réaction est un équilibre qui est déplacé vers la formation d'aminoépoxyde par élimination de l'eau sous vide ou par addition de carbonate de potassium. Dans ce dernier cas la phase aqueuse est séparée par décantation. Il a été vérifié que cette réaction ne s'effectue pas par la forme aldéhyde-alcool de l'hémiacétal, mais qu'elle consiste en une élimination d'eau entre les réactants. La réaction s'écrit :

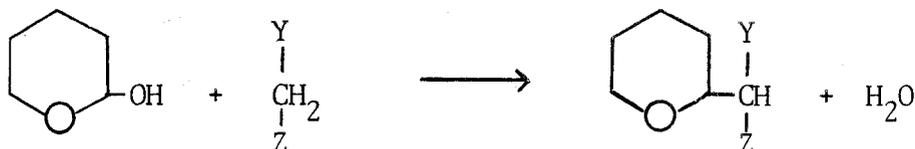


Colonge et collaborateurs ont fait réagir d'autres corps à hydrogène mobile sur l' α -hydroxytétrahydropyranne.

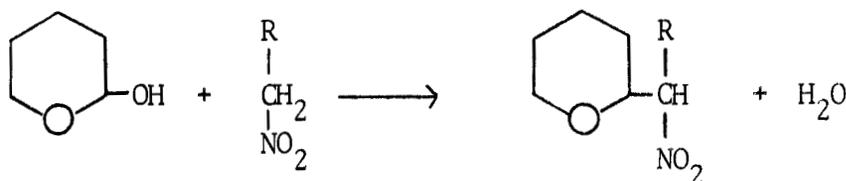
Colonge et Corbet (6) ont ainsi synthétisé des (α -tétrahydropyrannyl)-3-alkyl-3-cétones en condensant l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone et la méthylisobutylcétone sur l'hémiacétal :



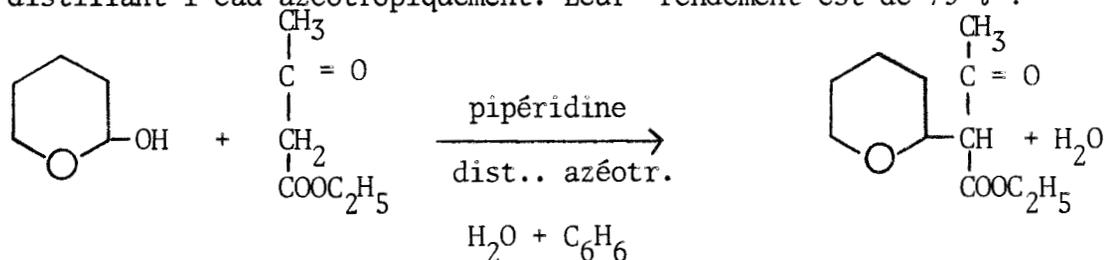
Colonge, Royer, Coblenz et Dreux (7) ont étudié la condensation en milieu basique de l' α -hydroxytétrahydropyranne avec les cétones aromatiques, les nitriles et les esters possédant des atomes d'hydrogène mobiles, du type benzylique et malonique. Les produits de la réaction correspondent au remplacement d'un hydrogène du réactif antagoniste par le radical tétrahydropyrannyle :



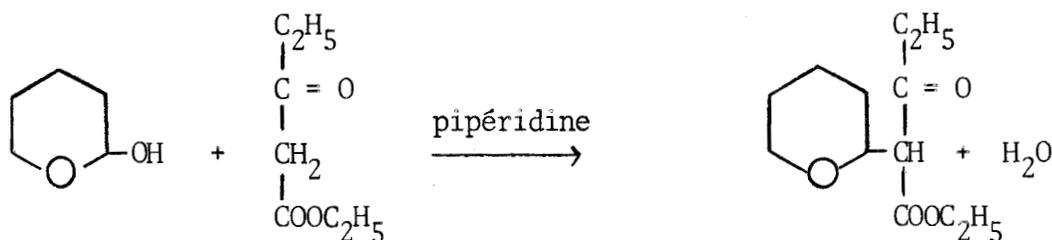
De même, Colonge, Descotes et Pailloux (8) ont synthétisé des tétrahydropyrannyl nitroalcanes :



Anliker et collaborateurs (9), étudiant la condensation en milieu anhydre de l'acétylacétate d'éthyle sur l' α -hydroxytétrahydropyrane, constatent qu'en présence de pipéridine et à l'ébullition, des quantités équimolaires de réactifs conduisent à l' α -tétrahydropyranyl acétylacétate d'éthyle, en distillant l'eau azéotropiquement. Leur rendement est de 79 % :

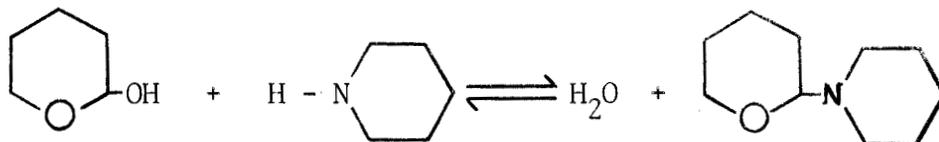


D. Couturier (10) a effectué la synthèse de l' α -tétrahydropyranyl propionylacétate d'éthyle suivant la technique d'Anliker (9) avec un rendement de 80 % :

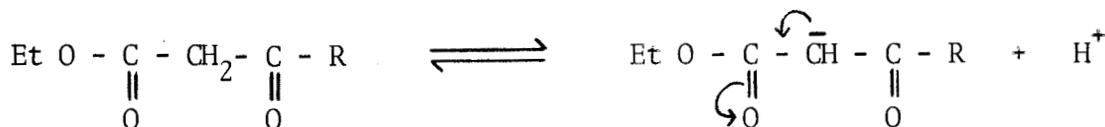


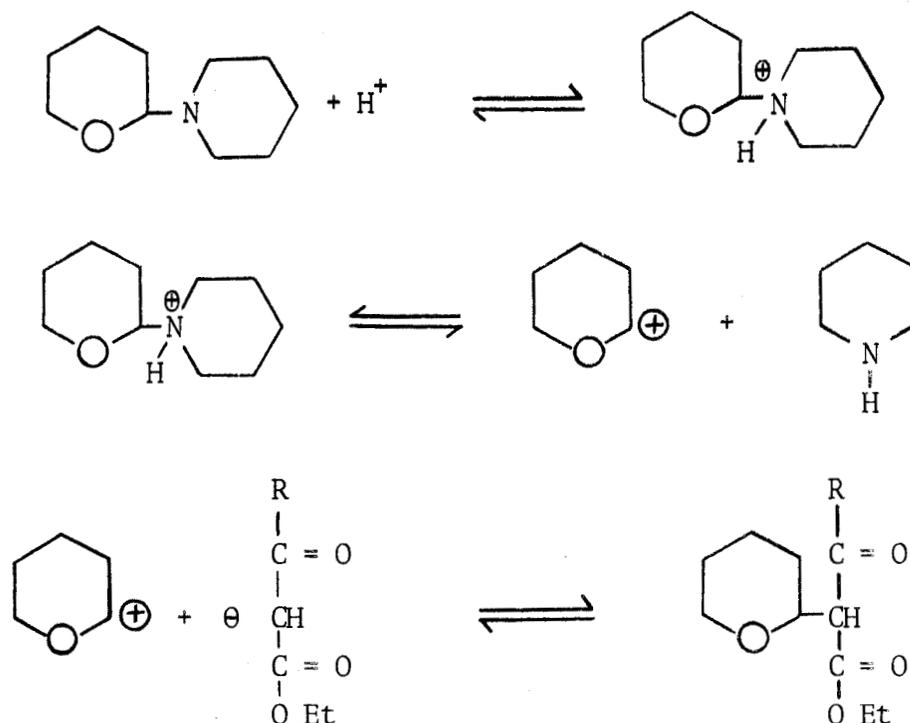
Nous pouvons regrouper ces résultats dans le tableau I

Il est possible que cette réaction se fasse en deux temps : réaction de la pipéridine sur l' α -hydroxytétrahydropyrane pour donner intermédiairement un α -pipéridinotétrahydropyrane selon la réaction :

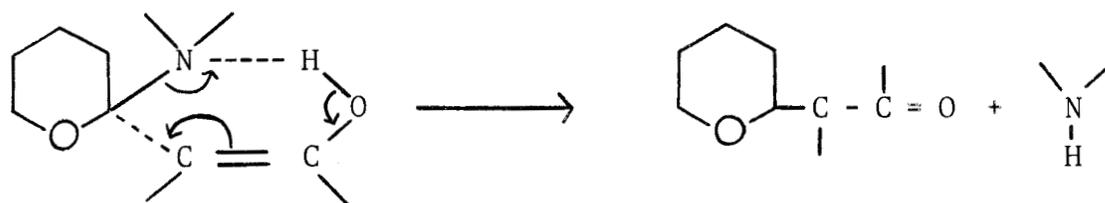


réaction de l'hydrogène mobile de l'ester β -cétonique sur cet intermédiaire :



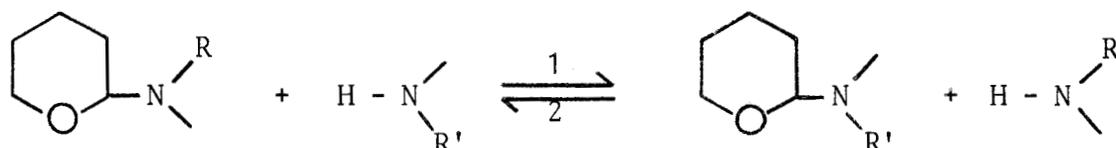


Il y a formation d'un ammonium non quaternaire très instable qui se décompose immédiatement en formant le tétrahydropyranyl carbonium et la pipéridine, puis attaque de ce carbocation par le carbanion du corps à hydrogène mobile, ou, comme nous le verrons plus tard, il peut y avoir formation du produit de condensation par l'intermédiaire d'une permutation à six centres des formes énoliques de la manière suivante :

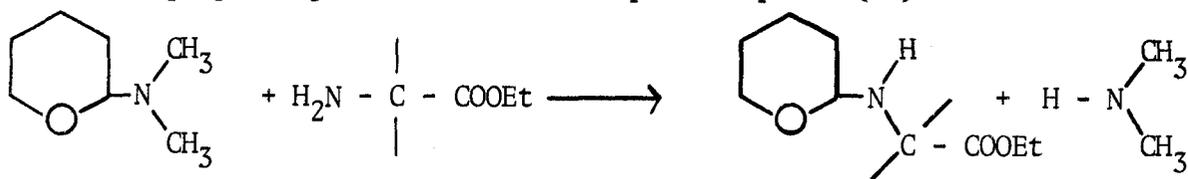


ou, plus probablement encore, concurrence des deux mécanismes possibles.

Les aminoépoxydes réagissent avec les amines non tertiaires. Cette réaction d'aminolyse des α -aminotétrahydropyranes, mise au point par Glacet et Véron (11) a surtout été utilisée à partir de l' α -méthyl et de l' α -diméthyl-aminotétrahydropyrane. Lors de l'échange fonctionnel, ces aminoépoxydes libèrent des amines volatiles, ce qui déplace l'équilibre de la réaction dans le sens



Des amines à fonctions complexes tels que certains amino-esters peuvent être préparés par cette méthode : par exemple : (12)

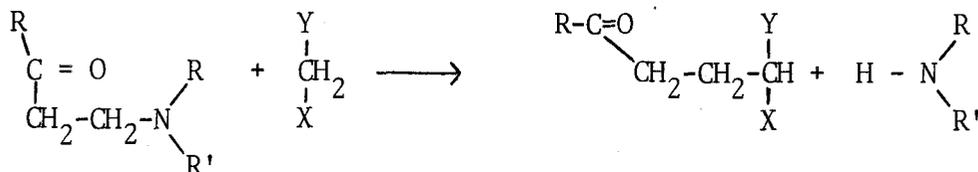


Les tétrahydropyrannylamides N-monosubstituées peuvent être préparées par amidolyse de l' α -diméthylaminotétrahydropyranne par un amide primaire (13) :



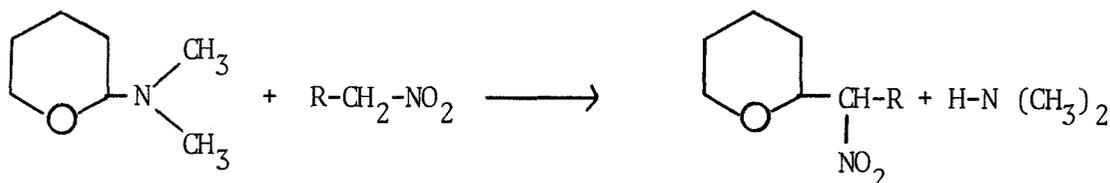
Ces réactions sont nettement catalysées par les acides et totalement inhibées par les bases.

De même les bases de Mannich, obtenues par condensation des méthylcétone, des nitroalcanes, de l'indol et des phénols avec le formol et une amine secondaire, peuvent subir un échange fonctionnel de la part d'une autre amine (14). Les bases réagissent sous forme salifiées ou non avec les composés à hydrogène mobile,

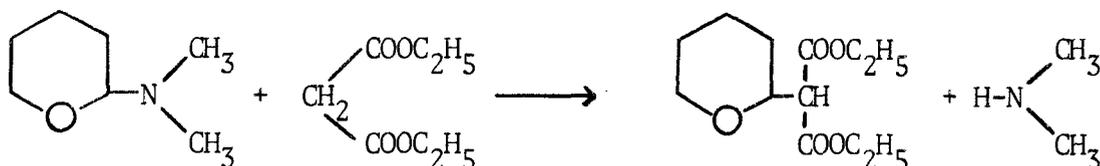


avec $\text{X} = \text{R}$, $\text{Y} = \text{NO}_2$: $\text{X} = \text{R} - \text{C} = \text{O}$, $\text{Y} = \text{Ar}$: $\text{X} = \text{Y} = \text{COOR}$: $\text{X} = \text{COOR}$, $\text{Y} = \text{R} - \text{C} = \text{O}$.

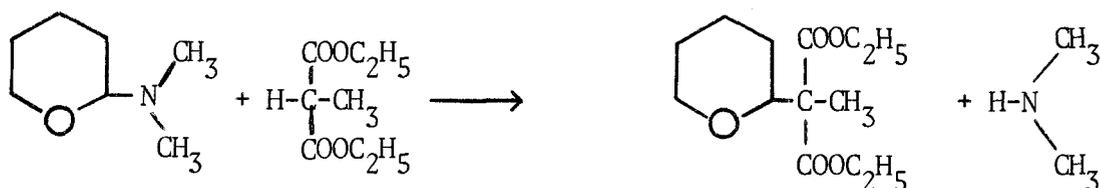
La possibilité d'une réaction entre le diméthylaminotétrahydropyranne et les corps à hydrogène mobile autres que les amines paraît donc vraisemblable. C'est ce que nous avons vérifié en faisant réagir les dérivés nitrés tel que le nitrométhane, le nitroéthane et le nitro-1-propane. Nous avons obtenus les tétrahydropyranyl nitroalcanes correspondants selon la réaction



La réaction est moins rapide avec le malonate d'éthyle, mais elle s'effectue cependant avec un excellent rendement :



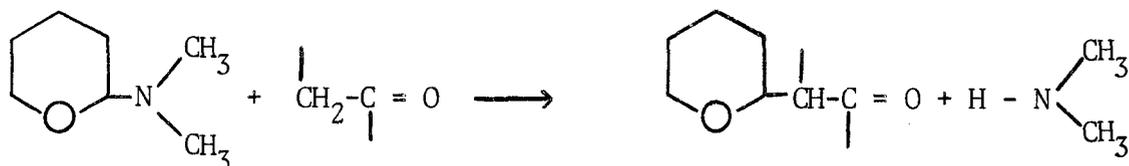
Nous avons également fait réagir le méthyl malonate d'éthyle. Nous notons dans ce cas une diminution considérable de la vitesse de la réaction, comme dans toutes les réactions des malonates substitués :



Les composés à hydrogène mobile du type dérivés acétyléniques vrais, en particulier le phényl acétylène, l'alcool propargylique, les N-dialkyl propargylamine, ne réagissent pas en se condensant sur le diméthylaminotétrahydropyranne avec libération de diméthylamine, de même que les composés tels que l' α -picoline, la γ -picoline ou le para-nitro toluène.

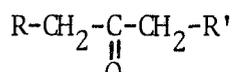
Les composés pouvant se mettre sous forme énolique réagissent avec les aminoépoxydes.

Le remplacement d'un atome d'hydrogène situé en α du groupement carbonyle par un radical α -tétrahydropyrannyle s'effectue lorsque l'on porte à reflux un mélange d'aminotétrahydropyranne et de cétone. L'amine légère correspondante est éliminée du milieu réactionnel, elle peut être simplement évacuée à l'extérieur ou mieux dosée en continu ; la fin de la réaction est ainsi déterminée avec une bonne précision à l'aide d'un indicateur de Ph. La réaction s'écrit de la manière suivante :

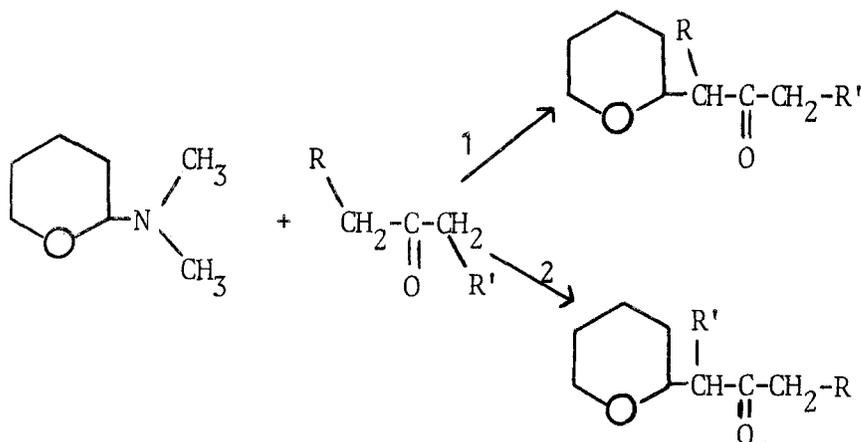


Plusieurs cas seront examinés:

Nous étudierons d'abord les cétones dissymétriques du type :



Ces cétones possèdent deux groupements méthylènes ; nous avons donc deux possibilités de réaction :



Examinons le cas de $R=H$, $R'=Alkyl$

Nous détectons la présence d'un seul isomère par chromatographie en phase gazeuse sur colonne carbowax-potasse.

Le spectre RMN est celui du produit obtenu par le chemin -1-. Nous l'avons identifié par comparaison avec celui d'un échantillon de structure certaine (16) (10) pour $R'=C_2H_5$; (17) (10) pour $R'=CH_2-CH_2-CH_3$. Pour $R'=(CH_3)_2CH$, nous avons identifié le produit de condensation par étude de son spectre RMN.

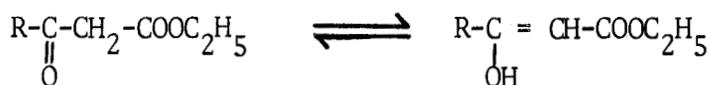
Les cétones du type $R-CH_2-CO-CH_2-R'$, où R et R' sont des radicaux alkyl, réagissent plus difficilement, comme en témoigne la vitesse de la réaction. Le pourcentage en réactions secondaires, notamment en thermolyse de l' α -diméthylaminotétrahydropyranne, augmente. Ceci nous est montré par les rendements médiocres obtenus dans le cas où $R=R'=C_2H_5$.

La réaction s'écrit :

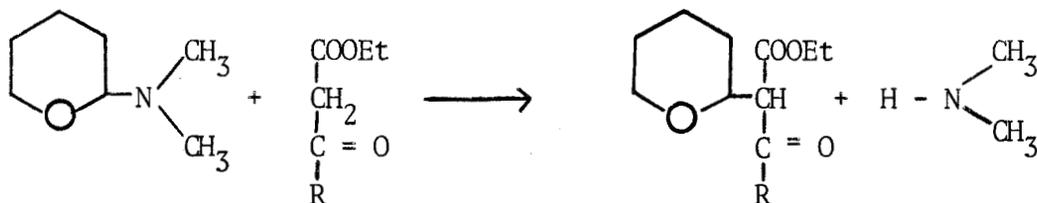


Lorsque R' est un groupement attracteur d'électrons tel que $COOC_2H_5$, la réaction est très rapide et les rendements sont excellents. Nous avons successivement étudié les cas suivants : $R=H$, $R=CH_3$.

Dans ces β -cétosters, ce sont les atomes d'hydrogène situés en α de la fonction ester qui sont très mobiles. Il existe un équilibre entre les formes cétonique et énolique.



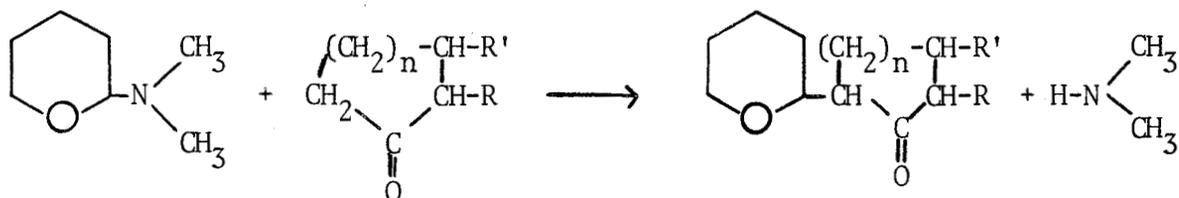
On peut d'ailleurs isoler les deux isomères par simple distillation dans un appareil en quartz. La réaction s'écrit de la manière suivante :



Les composés obtenus ont été identifiés par leurs constantes physiques en accord avec la littérature (7) (9) (10).

Examinons maintenant le cas des cyclanones.

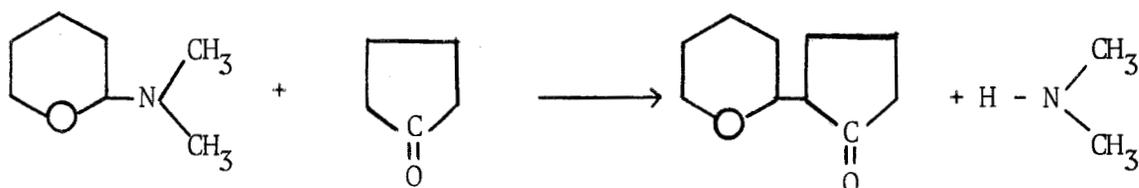
La configuration fixe de ces produits favorise l'approche du diméthylaminotétrahydropyranne ; aussi la réaction est-elle facilitée. En effet, la réaction est plus rapide et les rendements sont nettement meilleurs que dans le cas des cétones symétriques à même nombre d'atomes de carbone. La réaction s'écrit :



Nous avons successivement étudié les cas suivants :

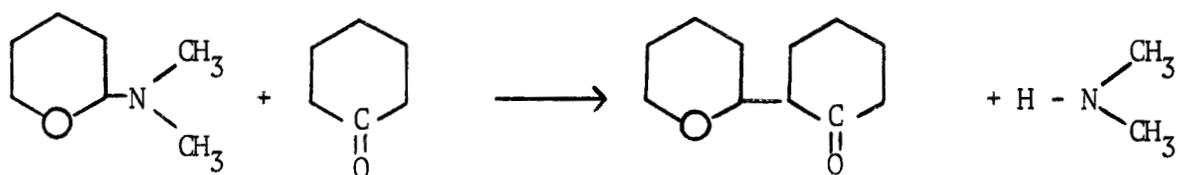
cyclopentanone : $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, $n = 1$

Nous avons obtenu 1'(α -tétrahydropyrannyl)-2-cyclopentanone selon la réaction

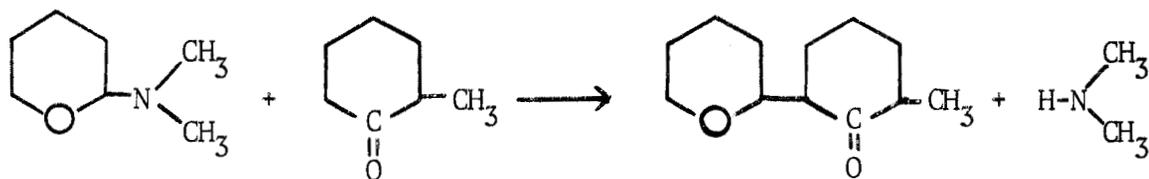


Cyclohexanone : $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, $n = 2$.

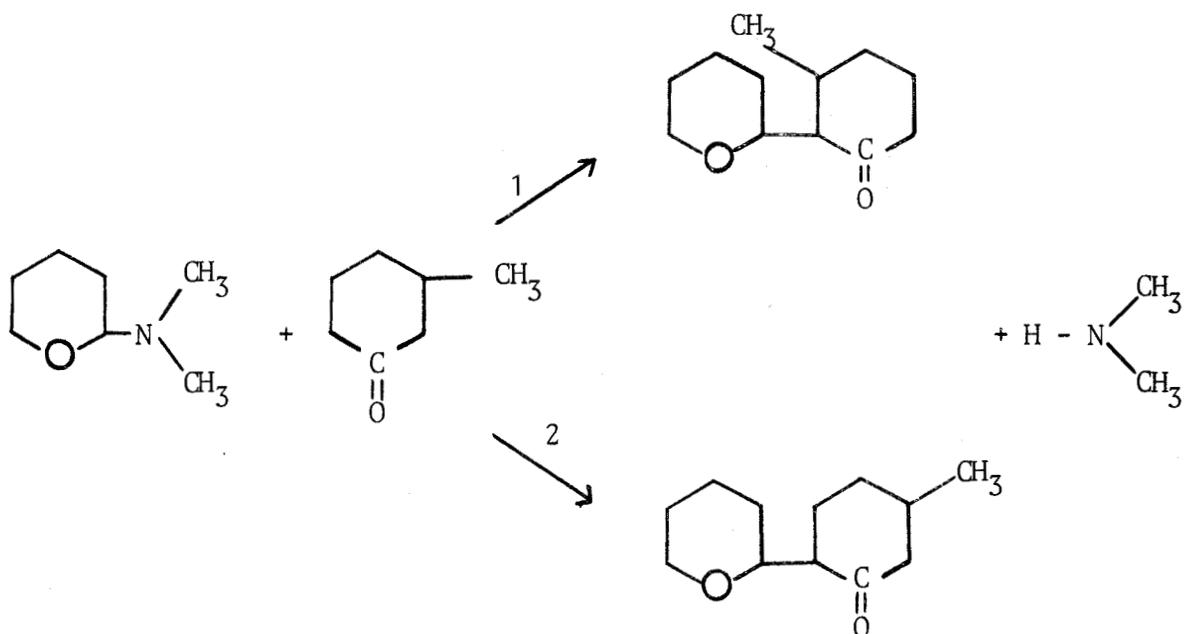
Nous obtenons 1'(α -tétrahydropyrannyl)-2-cyclohexanone :



La méthyl-2-cyclohexanone réagit de la même manière pour donner 1'(α -tétrahydropyranyl)-2-méthyl-6-cyclohexanone : $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$, $n = 2$:



Dans le cas où $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $n = 2$ (méthyl-3-cyclohexanone), nous avons deux possibilités de réaction sur des sites différemment encombrés stériquement :



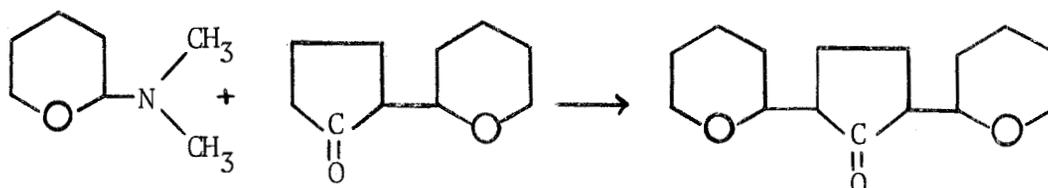
Nous ne détectons la présence que d'un seul isomère par chromatographie en phase gazeuse sur colonne carbowax potasse et apiezon M.

Le composé obtenu par le chemin 2 étant le plus probable. Nous en déduisons que le produit obtenu est 1'(α -tétrahydropyranyl)-2-méthyl-5-cyclohexanone.

Considérons maintenant le cas de cyclanone plus lourdes :

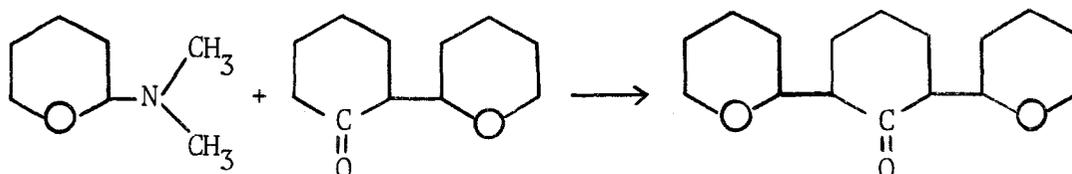
$\text{R} = \alpha$ -tétrahydropyranyl, $\text{R}' = \text{H}$, $n = 1$:

Nous obtenons la di(α -tétrahydropyranyl)-2,6 cyclopentanone avec un bon rendement :



et dégagement de diméthylamine.

La di(α -tétrahydropyranyl)-2,6 cyclohexanone est obtenue de la même façon par condensation du diméthylaminotétrahydropyranne sur 1' α -tétrahydropyranyl-2-cyclohexanone : R = α -tétrahydropyranyl, R' = H , n = 2 :

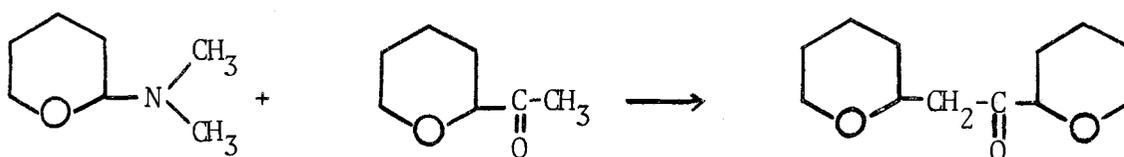
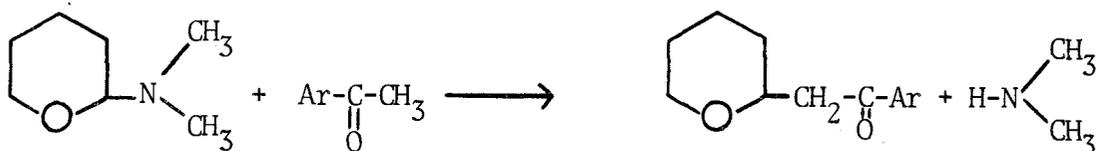


Considérons maintenant le cas des cétones du type : $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH_3$

Nous étudieront successivement les réactions suivantes :

R = C₆H₅ et R = α -tétrahydropyranyl

Dans les deux cas nous obtenons les produits de condensation attendus selon les réactions :



Ces différents résultats sont rassemblés dans les tableaux II, III, IV, V.

TABLEAU II

Etude de la réaction

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N(CH}_3)_2 \\
 + \text{Y} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{Z} \end{array} \\
 \longrightarrow \\
 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N(CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{Z} \end{array} \\ | \\ \text{Y} \end{array} + \text{H} - \text{N(CH}_3)_2
 \end{array}$$

Réactif engagé avec l' amino-époxyde	Temps	T°	Solvant	% de transf	Rdt
Nitrométhane	12 h	66-70°	THF	100 %	45 %
Nitrométhane	3 h	100-108°	Nitrométhane	100 %	70 %
Nitroéthane	4 h	115-118°	Nitroéthane	100 %	60 %
Nitro-1-propane	6 h	130°	Nitro-1-propane	100 %	45 %
Acétylacétate d'Et	1 h	116°	Dioxane	100 %	95 %
Propionylacétate d'Et	1h30	115°	Dioxane	100 %	100 %
Malonate d'éthyle	3 j	110°	Dioxane	100 %	90 %

TABLEAU III

Etude de la réaction

Cétone	Temps	T°	Solvant	% transf	Rdt
R = R' = H	10 j	60°	acétone	-	64,5 %
R = H, R' = H	18 h	138°	acétone	-	58 %
R = H, R' = CH ₃	21 j	80°	méthyléthylcétone	7 %	71 %
idem	24 h	148°	idem	71,6%	90 %
R=H, R'=C ₂ H ₅	10 j	105-110°	méthylpropylcétone	69 %	88 %
R=H, R'=n-C ₃ H ₇	84 h	120-130°	méthylbutylcétone	80 %	54 %
idem	7 j	idem	idem	94,5%	53 %
R=H, R'=i-C ₃ H ₇	20 j	118-123°	méthylisobutylcétone	-	12 %
idem	29 h	153°	idem	43 %	85,5 %
idem	90 h	153°	idem	75 %	75 %
R=H, R'=n-C ₆ H ₁₃	48 h	170-175°	méthylhexylcétone	-	44 %
R=H, R'=α-THP *	6 j	122°	butanol-1	67 %	16,6 %
R=R'=C ₂ H ₅	10 j	145-150°	heptanone-4	-	12,5 %

TABLEAU IV

Etude de la réaction

cétones	durée	T°	Solvant	% transf.	Rdt
R=R'=H, n=1	64 h	135-140°	cyclopentanone	-	53,5 %
R=R'=H, n=2	64 h	150-155°	cyclohexanone	-	73,5 %
R=CH ₃ , R'=H, n=2	24 h	155-160°	méthyl-2 cyclohex.	-	33 %
R=H, R'=CH ₃ , n=2	24 h	155-160°	méthyl-3 cyclohex.	-	56 %
*R=α-THP, R'=H, n=1	6 j	122°	butanol-1	86,5 %	63,5 %
*R=α-THP, R'=H, n=2	6 j	122°	butanol-1	73 %	51 %

* α-THP = α-tétrahydropyranyl.

TABLEAU V

Etude de la réaction

$$\text{N,N-dimethyl-2-(2-oxoethyl)pyrrolidine} + \text{R-C(=O)-CH}_3 \longrightarrow \text{N,N-dimethyl-2-(2-oxoethyl)pyrrolidine} + \text{H-N(CH}_3)_2$$

R	Temps	T°	Solvant	% de transf.	Rdt
α-tétrahydropyranyl	4 j	122°	Butanol-1-	100 %	55,2 %
phényl	4 j	122°	Butanol-1-	100 %	79,4 %



INFLUENCE DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE

-o-o-o-o-o-

Les nombreux amino-époxydes préparés par Glacet, par élimination d'eau entre l' α -hydroxytétrahydropyranne et une amine non tertiaire, ont permis de mesurer l'intérêt de cette réaction, ainsi que ses limites. La formation d'un α -amino-époxyde par cette méthode est d'autant plus facile que l'amine est plus basique et que l'empêchement stérique est plus faible. Quand le facteur empêchement stérique devient trop important, la vitesse de la réaction diminue fortement.

Les rendements en α -tétrahydropyranyl-3-alkyl-3-acétone, obtenues par condensation des méthyl-cétones avec l' α -hydroxytétrahydropyranne (6), décroissent très rapidement lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée augmente.

Lors de la synthèse des tétrahydropyranyl nitroalcanes, Colonge, Descotes et Pailloux constatent également que les rendements en produits de condensation décroissent au fur et à mesure que l'encombrement augmente autour du carbone portant le groupement nitré.

Coblentz, Royer et Dreux n'obtiennent pas de produits de condensation lorsqu'ils opposent des malonates substitués à l' α -hydroxytétrahydropyranne.

Le facteur empêchement stérique est donc très important dans les réactions de substitution avec l' α -hydroxytétrahydropyranne. Il intervient également, mais à un plus faible degré dans les réactions faisant intervenir les amino-époxydes.

Lors des réactions d'aminolyse, l'encombrement stérique, lorsqu'il est trop important, empêche la réaction d'échange : (voir tableau VI). Nous avons remarqué le même phénomène lors des réaction de tétrahydropyranylation

des dérivés nitrés. Au fur et à mesure que l'encombrement augmente autour du carbone fonctionnel, la vitesse de la réaction est plus faible et le pourcentage en produits résultants de réactions secondaires augmente, ce qui entraîne une diminution notable des rendements en tétrahydropyranyl nitroalcanes. Ces rendements restent cependant supérieurs à ceux obtenus par condensation des dérivés nitrés avec l' α -hydroxytétrahydropyranne.

Cette vitesse devient faible dans le cas du malonate d'éthyle. Le temps de chauffage nécessaire à l'achèvement de la réaction n'est plus mesurable lors de la condensation du méthyl malonate d'éthyle avec le diméthylaminotétrahydropyranne. Après avoir porté à ébullition, dans les mêmes conditions, le mélange réactionnel deux fois plus longtemps que lors de la condensation du malonate d'éthyle sur l' amino-époxyde, nous avons remarqué que le taux de transformation n'était que de 21,6 %, donc une diminution considérable de la vitesse de la réaction.

Nous enregistrons également une diminution de vitesse lors des réactions de tétrahydropyranylation des esters β -cétoniques, sans pour cela obtenir des rendements inférieurs.

Dans le cas des méthyl-cétones, l'encombrement stérique intervient également mais il est provoqué par la courbure de la chaîne autour du carbone-3 dont les radicaux terminaux peuvent se trouver au voisinage du groupe-méthyle de la cétone et de ce fait empêcher l'approche du diméthylaminotétrahydropyranne. Ceci est particulièrement net dans le cas de la méthyl isobutylcétone et de l' α -tétrahydropyranylacétone.

L'encombrement sur le méthylène a une grande importance. En effet, si l'on considère le cas des cétones symétriques, nous notons une diminution considérable des rendements en produits de condensation.

Nous voyons également que la vitesse de la réaction est plus grande dans le cas des cyclanones. En effet, leur configuration plus rigide favorise l'approche de l' amino-époxyde, de ce fait leur réactivité est plus grande que celle des cétones symétrique à même nombre d'atomes de carbone.

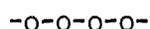
TABLEAU VI

Etude de la réaction d'aminolyse

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \text{ (N,N-dimethyl-2-piperidone)} + \text{H} - \text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \text{ (N,N-dimethyl-2-piperidone)} + \text{H} - \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}
 \end{array}$$

Amine antagoniste	Valeur du Kb	Durée	T ^{°C}	Cata...	% de transf	Rdt
R = C ₄ H ₉ R' = H	55.10 ⁻⁵	3 h 30	60-100°	-	100 %	90,5 %
R = C ₆ H ₅ R' = H	4,8.10 ⁻¹⁰	3 h 10	85-105°	-	100 %	92 %
R = (CH ₃) ₂ CH R' = C ₂ H ₅	-	11 h	90-100°	NH ₄ Cl	40,5 %	95 %
R = R' = (CH ₃) ₂ CH	-	20 h	85-105°	MgCl ₂ B(OH) ₃	30 %	75 %

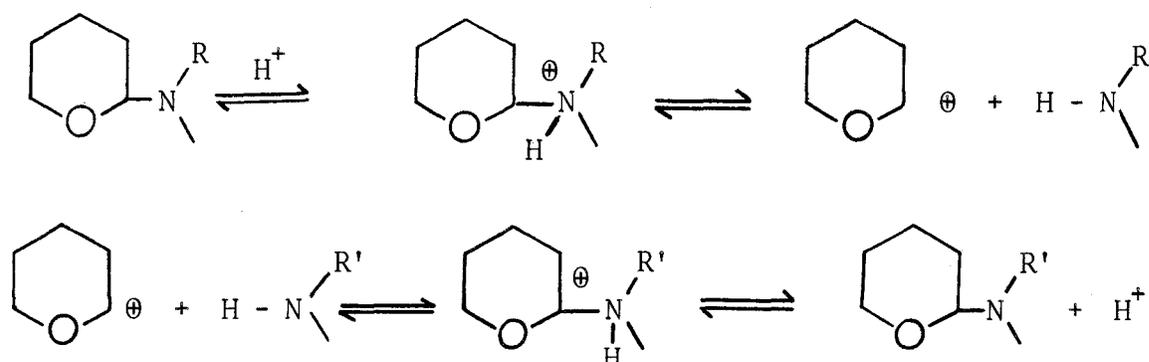
MECANISME



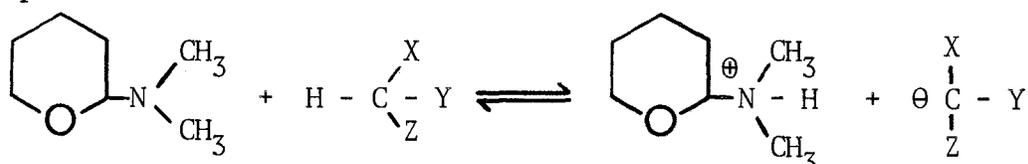
Le remplacement du groupe $-N\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown \end{matrix}$ par un groupement $-N\begin{matrix} \diagup R' \\ \diagdown \end{matrix}$ ou $-C\begin{matrix} \diagup X \\ \diagdown Z \end{matrix}-Y$ suppose une coupure $C_\alpha-N$ intermédiaire. Glacet et Veron (11) ont proposé deux types de mécanisme.

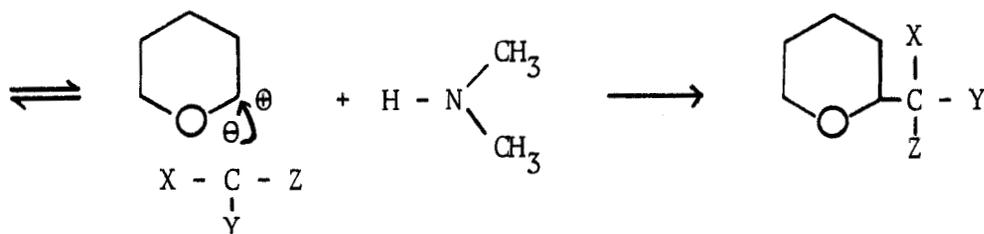
En milieu acide, la formation d'un tétrahydropyranylammonium paraît évidente. Dans cet ion, l'azote est fortement attracteur, ce qui polarise la liaison $C_\alpha-N$: l'effet électromère dû à la présence de doublets non partagés sur l'atome d'oxygène, favorise encore la délocalisation vers l'azote positif. La coupure s'effectue alors facilement.

Dans le cas des réactions d'aminolyse, l'ion tétrahydropyrannyle, libéré dans un milieu riche en amine antagoniste, forme l'ammonium correspondant au nouvel amino-époxyde. Celui-ci disparaît au cours de la dernière étape, lorsque l'ammonium non quaternaire se détruit par cession d'un proton.



Dans un milieu riche en corps à méthylène actif, on peut supposer que l'ammonium non quaternaire se forme aux dépens du réactif antagoniste. Très instable, cet ion se décompose en amine et tétrahydropyranylcarbonium ; ce dernier réagit alors sur le carbanion du composé à hydrogène mobile pour donner le produit de condensation attendu :

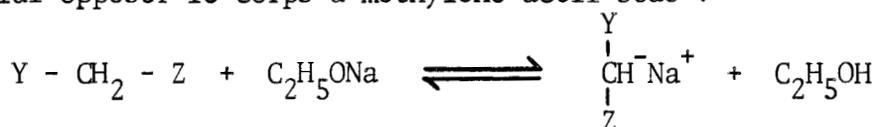




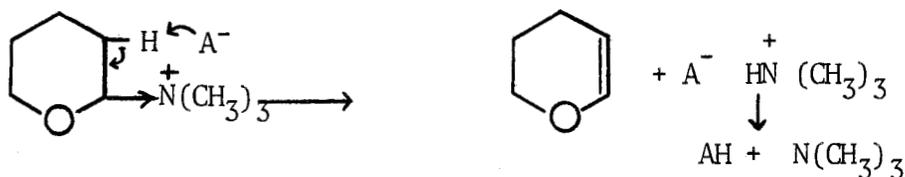
Le mécanisme précédent suppose que ces réactions s'effectuent par décomposition de l'ion tétrahydropyranylammonium. Nous avons tenté de réaliser cette réaction en formant l'iodure de triméthyl tétrahydropyranyl ammonium :



puis de lui opposer le corps à méthylène actif sodé :



Le mélange, porté à ébullition dans un solvant inerte (benzène sec), ne réagit pas de la manière attendue. Nous observons bien la précipitation de NaI et un dégagement de triméthylamine, mais il se forme surtout du Δ_2 -dihydropyrane. L'iodure de triméthyl tétrahydropyranylammonium ne donne pas de carbonium à la température de la réaction. Nous en déduisons que le carbanion du corps à hydrogène mobile réagit sur l'ammonium quaternaire selon un mécanisme E_2



Ceci indique que le carbanion est un nucléophile plus puissant que I^- .

On peut donc plutôt penser à une association moléculaire du type :



ou à une permutation à six centres des formes énoliques (cétones, β -dicétones, esters β -cétoniques, β -diesters) ou acides nitroniques (dérivés nitrés) selon le schéma suivant :



Ces schémas réactionnels sont possibles avec les corps à hydrogène mobile peu encombrés, lesquels réagissent à température assez basse. Ceci expliquerait la diminution de la vitesse de réaction au fur et à mesure que l'encombrement stérique augmente.

MODE OPERATOIRE

-0-0-0-0-0-0-

 α -tétrahydropyrannyl nitrométhane.

On ajoute, à raison d'une goutte toutes les cinq secondes, un mélange de 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et 0,1 mole de nitrométhane dans 50 cc de nitrométhane porté à reflux. L'équilibre est déplacé grâce à l'élimination de la diméthylamine que l'on reçoit dans une solution chlorhydrique. L'ébullition est maintenue jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus de dégagement d'amine volatile. On traite ensuite à l'eau, extrait cinq fois avec 50 cc d'éther, sèche sur sulfate de sodium. La solution étherée est agitée avec du charbon végétal activé et filtrée.

Après avoir éliminé l'éther et le nitrométhane en excès, on distille 10,2 g de tétrahydropyrannyl nitroalcane (rendement 70 %) que l'on caractérise par ses constantes physiques déjà signalées par Colonge, Descotes et Pailloux (5).

$$Eb_{11} = 110^\circ : n_D^{23} = 1,4612 : d_4^{23} = 1,130$$

(α -tétrahydropyrannyl)-1-nitro-1-éthane ou
époxy-3-7 nitro-2- heptane

On porte à reflux un mélange de 50 cc de nitroéthane et de 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus de dégagement d'amine. La suite des opérations est la même que précédemment. On distille 9,4 g de produit nitré : $Eb_{11} = 114^\circ$: soit un rendement de 60 %.

Le produit est caractérisé par ses constantes physiques signalées par Colonge, Descotes et Pailloux.

$$n_D^{23} = 1,4605 : d_4^{23} = 1,099$$

Analyse :	C %	H %	N %	O %
calc :	52,81	8,23	8,80	30,16
tr :	52,71	8,07	8,85	30,23

α -tétrahydropyranyl-1-nitro-1-propane ou époxy-1,5 nitro-6-octane

On utilise le même mode opératoire que précédemment. On recueille 7,8 g de produit de condensation : $Eb_{11} = 124^\circ$: soit un rendement de 45 %.

$$n_D^{23} = 1,4595 : d_4^{23} = 1,069 : \text{RM calc} = 44,23$$

$$\text{RM tr} = 44,28$$

 α -tétrahydropyranyl acétyl acétate d'éthyle

Un mélange de 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et de 0,2 mole d'acétyl acétate d'éthyle, en solution dans 10 cc de dioxane, est porté à reflux ($T = 116^\circ$) sous léger vide ($P = 520$ mm Hg) dans un ballon trois cols muni d'un thermomètre, d'une rentrée d'air, et surmonté d'une colonne chrismer munie d'un rétrogradateur. L'amine est entraînée par le courant gazeux ainsi formé et débouche par une pipette dans une solution aqueuse progressivement salifiée par une solution d'acide chlorhydrique 2,5 N.

Evolution de la réaction.

Temps en mn	50''	2'6''	4' 28''	7'37''	12'20''	20'57''	60'
et seconde							
nb de cc HCl versés	6	10	13	16	18	20	21

Le dosage de l'amine est approximatif car il peut rester de la diméthylamine en solution dans la phase organique et dans le volume mort de l'appareil.

La réaction est terminée en 60 mn.

Le solvant est ensuite chassé et on recueille par distillation sous pression réduite 20,15 g de produit $Eb_{0,5} = 92^\circ$, soit un rendement de 95 %.

$$n_D^{23} = 1,4513 : d_4^{23} = 1,070 : \text{RM calc} = 53,97$$

$$\text{RM tr} = 53,88$$

En accord avec Anliker (7).

 α -tétrahydropyranyl propionyl acétate d'éthyle

On utilise le même mode opératoire que précédemment. La réaction dure 1 h 30 mn à 115° , la pression est de 460 mm de mercure. Un mélange de 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et de 0,2 mole de propionyl acétate d'éthyle dans 10 cc de dioxane donne, après avoir chassé le solvant et l'ester β -cétonique en excès, 22,80 g de produit de condensation: $Eb_{0,3} = 85^\circ$: rendement quantitatif.

Evolution de la réaction.

temps en mn et secondes	: 20'	: 1'15"	: 2'50"	: 5'6"	: 6'38"	: 8'15"	: 10'30"	: 14'	: 20'	: 25'30"	: 35'30"
cc HCl versés	: 4	: 8	: 12,4	: 16	: 18	: 20	: 22	: 24	: 26	: 27	: 28
temps en mn et secondes	: 47'	: 53'	: 90'	:	:	:	:	:	:	:	:
cc HCl versés	: 29,2	: 29,8	: 30,4	:	:	:	:	:	:	:	:

$$n_D^{23} = 1,4539 \quad : \quad d_4^{23} = 1,047 \quad : \quad \text{RM calc} = 58,98$$

$$\text{RM tr} = 58,97$$

En accord avec Couturier (8).

Analyse :	C %	H %	O %
calc	: 63,16	8,77	28,07
tr	: 63,33	8,99	27,98

 α -tétrahydropyranyl malonate d'éthyle

Un mélange de 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et de 0,15 mole de malonate d'éthyle, en solution dans 30 cc de dioxane est chauffé à reflux sous réfrigérant ascendant jusqu'à ce que cesse le dégagement de diméthylamine: la température du milieu est de 110°. Après un temps de réaction de 3 jours le solvant et le malonate d'éthyle en excès est chassé. On recueille 22 g de produit distillant à 105° sous 1 mm de Hg. Rdt = 90 %.

On le caractérise par ses constantes physiques en accord avec Zéliniski (6).

$$n_D^{23} = 1,4485 \quad : \quad d_4^{23} = 1,075 \quad : \quad \text{RM calc} = 60,60$$

$$\text{RM tr} = 60,82$$

 α -tétrahydropyranyl acétone

Mode opératoire A.

Un mélange de 25,8 g de diméthylaminotétrahydropyranne (0,2 mole) et de 29 g (0,5 mole) d'acétone anhydre est porté à reflux jusqu'à ce que l'on ne décèle plus de dégagement de diméthylamine. La réaction dure 10 jours à 60°. L'acétone en excès est éliminée par distillation. On dissout les produits de condensation dans 30 cc d'éther, puis on lave cette solution avec 30 cc d'acide

chlorhydrique N. On recueille la phase étherée, et extrait la phase aqueuse avec 50 cm³ d'éther. Les phases étherées sont réunies, lavées avec 30 cc d'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, on recueille par distillation sous pression réduite 18,3 g de produit $E_{b_9} = 81^\circ$: soit un rendement de 64,5 %.

$$n_D^{23} = 1,4472 \quad d_4^{23} = 0,988$$

Le produit est caractérisé par ses constantes physiques en accord avec la littérature (6) (9) (10)

Spectre IR : $\nu C = O = 1715 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre coïncide avec celui d'un échantillon préparé selon (10).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : $F_{inst} = 99^\circ$.

Mode opératoire B.

Un mélange de 0,2 mole de diméthylaminotétrahydropyranne (25,8 g) et de 80 g d'acétone anhydre (1,38 mole) est chauffé sous agitation à 138° dans un autoclave de 250 ml pendant 18 heures. La suite des opérations est la même que pour le mode opératoire A. On obtient 16,5 g de produit : $E_{b_9} = 81^\circ$: soit un rendement de 58 %.

Le composé obtenu a les constantes physiques indiquées précédemment.

(α -tétrahydropyranyl)-1 butanone-2.

Mode opératoire A.

Un mélange de 25,8 g de diméthylaminotétrahydropyranne et de 50 g de méthyléthylcétone (0,7 mole) est porté à reflux sous réfrigérant ascendant pendant 21 jours. Le taux de transformation n'est que de 7 % : on récupère 24 g d'aminoépoxyde et après traitement comme indiqué précédemment 1,55 g de produit : $E_{b_9} = 91^\circ$.

Le rendement par rapport au taux de transformation est de 71 %.

Mode opératoire B.

Un mélange de 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et de 50 g de méthyléthylcétone (0,7 mole) est chauffé à 148° dans un autoclave. Après 24 heures d'agitation à cette température, on élimine la cétone en excès et l'aminoépoxyde non transformé (3,8 g). La suite des opérations est la même que précédemment. On recueille 10,1 g de produit : $E_{b_9} = 91^\circ$: soit un rendement de 90 % pour un taux de transformation de 71,6 %.

Le composé obtenu est caractérisé par ses constantes physique en accord avec la littérature (10) :

$$\text{Eb}_{10} = 93 \quad n_D^{23} = 1,4490 \quad d_4^{23} = 0,973 \quad \text{RM calc} = 43,12$$
$$\text{RM tr} = 43,00$$

et par l'identité des spectres IR et RMN avec ceux d'un échantillon de structure certaine.

(α -tétrahydropyrannyl)-1 pentanone-2

On utilise le mode opératoire A

Un mélange de 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et de 40 g de méthylpropylcétone 0,46 mole est porté à reflux sous réfrigérant ascendant pendant 10 jours. Après traitements comme indiqué précédemment on recueille 4 g d'amine non transformée et 10,25 g de produit de condensation : soit un rendement de 88 % pour un taux de transformation de 69 %.

Le produit est caractérisé par ses constantes physiques en accord avec la littérature (10) (16)

$$\text{Eb}_9 = 101^\circ \quad n_D^{23} = 1,4498 \quad d_4^{23} = 0,954$$

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un échantillon préparé selon (10)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 101° en accord avec D. Couturier (10).

(α -tétrahydropyrannyl)-1 méthyl-4 pentanone-2

Mode opératoire A.

Après 20 jours de chauffage à reflux sous réfrigérant ascendant d'un mélange de 0,2 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et de 50 g de méthylisobutylcétone (0,5 mole) et traitement habituel, on recueille 4,4 g de produit de condensation $\text{Eb}_{11} = 110^\circ$: soit un rendement de 12 %.

$$n_D^{23} = 1,4498 \quad d_4^{23} = 0,944 \quad \text{RM calc} = 52,77$$
$$\text{RM tr} = 52,36$$

Analyse :	C %	H %
calc	: 71,74	10,87
tr	: 71,72	10,74

Mode opératoire B.

On chauffe, dans un autoclave, un mélange de 15,5 g de diméthylaminotétrahydropyranne (0,12 mole) avec 45,5 g de méthylisobutylcétone (0,455 mole) pendant 29 heures à 153°. Après distillation et traitement habituel, on recueille 9,0 g d'aminoépoxyde non transformé et 7,9 g d'(α -tétrahydropyrannyl)-1 méthyl-4 pentanone-2 : soit un rendement de 85,5 % pour un taux de transformation de 43 %.

Après 90 heures de chauffage à 153° des mêmes quantités de réactifs le taux de transformation est de 75 %. On obtient 12,2 g de produit de condensation : soit un rendement de 75 %.

Dosage de la fonction carbonylée au moyen de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de bleu de bromophéno1.

C = 0 % calc : 15,20
tr : 15,16

Spectre IR : $\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1}
 ν_{C-O-C} : 1090 / 1050 / 1030 cm^{-1}

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : on en obtient 90 % dans l'alcool en présence d'un peu d'acide chlorhydrique.

F = 101° après recristallisation.

Analyse :	C %	H %	N %	O %
calc	: 56,04	6,59	15,38	21,98
tr	: 55,72	6,61	15,35	22,02

(α -tétrahydropyrannyl)-1 hexanone-2

Mode opératoire A.

Après 7 jours de contact à 120-125°, un mélange de 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et de 30 g de méthylbutylcétone (0,3 mole) donne 9,1 g de produit de condensation : soit pour un taux de transformation de 94,5 %, un rendement de 53 %.

Le composé est caractérisé par ses constantes physiques en accord avec la littérature (10) (17).

$Eb_9 = 111^\circ$: $n_D^{23} = 1,4510$: $d_4^{23} = 0,949$: RM calc = 52,80
RM tr = 52,31

Analyse :	C %	H %
calc	: 71,74	10,87
tr	: 71,91	10,96

de méthylhexylcétone (0,23 mole) ($T = 170-175^\circ$). On obtient 9,3 g de produit de condensation : soit un rendement de 44 %.

$$\text{Eb}_{0,8} = 94^\circ \quad n_D^{23} = 1,4533 \quad d_4^{23} = 0,929 \quad \text{RM calc} = 62,13$$

$$\text{RM tr} = 61,67$$

Analyse :	C %	H %
calc :	73,58	11,32
tr :	73,35	11,44

Dosage de la fonction carbonylée au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de bleu de bromophénol :

$$\text{C} = 0 \% \quad \text{calc} : 13,21$$

$$\text{tr} : 13,32$$

$$\text{Spectre IR} : \nu \text{C=O} : 1715 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu \text{C-O-C} : 1090 / 1047 \text{ cm}^{-1}$$

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : On dissout 1 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 25 cc d'alcool et 1 cc d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute 1 g de cétone : la dinitro-2,4 phénylhydrazone précipite quantitativement en fines aiguilles de couleur jaune orangé.

$$F = 64^\circ \text{ (de l'alcool)}$$

Analyse :	C %	H %	N %	O %
calc :	58,16	7,14	14,29	20,41
tr :	58,28	7,32	14,30	20,44

Di(α -tétrahydropyranyl)-1,3 acétone

Mode opératoire A.

On porte à reflux sous réfrigérant ascendant un mélange de 12,9 g (0,1 mole) de diméthylaminotétrahydropyranne et de 18 g (0,127 mole) d'(α -tétrahydropyranyl) acétone dans 30 cc de butanol-1. Après 9 jours de chauffage à 122° , on distille le solvant, 3,3 g d'aminoépoxyde non transformé et la cétone en excès. On obtient 2,3 g de produit de condensation : soit, pour un taux de transformation de 67 %, un rendement de 16,6 %.

$$\text{Eb}_{0,4} = 108^\circ \quad n_D^{23} = 1,4755 \quad d_4^{23} = 1,036 \quad \text{RM calc} = 61,86$$

$$\text{RM tr} = 61,48$$

Analyse :	C %	H %
calc :	69,03	9,73
tr :	69,17	9,93

Dosage :

C = O % calc : 12,39

tr : 12,30

Spectre IR : ν C = O : 1715 cm^{-1}

ν C-O-C : 1090 / 1050 / 1030 cm^{-1}

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : précipite quantitativement de l'alcool en présence d'acide chlorhydrique sous forme de cristaux pulvérulents de couleur jaune orangé, que l'on recristallise de l'alcool

F = 131°

Analyse :	C %	H %	N %	O %
calc :	56,16	6,40	13,79	23,65
tr :	56,34	6,41	13,89	23,67

(α -tétrahydropyranyl)-2 cyclopentanone

Mode opératoire A.

Après 64 heures de chauffage à $135-140^\circ$, un mélange de 0,2 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et de 50 g (0,6 mole) de cyclopentanone donne après traitement habituel, 18 g de produit de condensation. Rdt = 53,5 %.

$Eb_9 = 115^\circ$ $n_D^{23} = 1,4830$ $d_4^{23} = 1,042$ RM calc = 46,15
 RM tr = 46,05

Analyse :	C %	H %
calc :	71,43	9,52
tr :	72,01	9,60

Dosage :

C = O % calc : 16,67

tr : 16,57

Spectre IR : ν C=O : 1715 cm^{-1}

ν C-O-C : 1090 / 1050 cm^{-1}

Di(α -tétrahydropyranyl)-2,5 cyclopentanone

Mode opératoire A.

On porte à reflux un mélange de 7,4 g (0,057 mole) de diméthylaminotétrahydropyranne et de 12,7 g (0,07 mole) d'(α -tétrahydropyranyl)-2 cyclopentanone dans 35 g de butanol-1. La réaction dure 6 jours à 122° . Après traitement habituel, on obtient 8 g de produit de condensation : soit pour

un taux de transformation de 86,5 %, un rendement de 63,5 %. $Eb_1 = 136^\circ$

Le produit, en surfusion, cristallise en quelques heures. On le recristallise du pentane.

F = 77°

Analyse :	C %	H %
calc :	71,43	9,52
tr :	71,34	9,64

Spectre IR : $\nu C=O$: 1715 cm^{-1}
 $\nu C-O-C$: $1090 / 1050\text{ cm}^{-1}$

(α -tétrahydropyranyl)-2-cyclohexanone

Mode opératoire A.

Après 64 heures de chauffage à $150-155^\circ$ d'un mélange de 0,3 mole (38,7 g) de diméthylaminotétrahydropyranne et de 98 g (1 mole) de cyclohexanone, on obtient 40,1 g de produit de condensation : Rdt = 73,5 %.

$Eb_{0,5} = 74^\circ$ $n_D^{23} = 1,4860$ $d_4^{23} = 1,033$ RM calc = 50,80
 RM tr = 50,54

Analyse :	C %	H %
calc :	72,53	9,89
tr :	72,49	9,95

Dosage :

C = O % calc : 15,38
 tr : 15,33

Spectre IR : $\nu C=O$: 1715 cm^{-1}
 $\nu C-O-C$: $1090 / 1050\text{ cm}^{-1}$

Dinitro-2,4-phénylhydrazone : On procède comme décrit précédemment une huile visqueuse décante immédiatement. On la recristallise de l'alcool, on obtient un précipité lorsque l'on refroidit à -78° . Du milieu initial, un composé solide se forme lentement. Nous le recristallisons également de l'alcool.

F = 136°

Analyse :	C %	H %	N %
calc :	56,35	6,08	15,47
tr :	56,50	6,17	15,30

Di (α -tétrahydropyranyl)-2,6-cyclohexanone

Mode opératoire A.

10 g (0,0775 mole) d'aminoépoxyde et 20 g (0,11 mole) d'(α -tétrahydropyranyl)-2-cyclohexanone

hydropyranyl)-2 cyclohexanone sont portés à reflux sous réfrigérant ascendant dans 20 g de butanol-1 pendant 6 jours ($T = 122^\circ$). Le taux de transformation est de 73 %. On obtient 7,65 g de produit de condensation : soit un rendement de 51 %. $Eb_{0,7} = 132^\circ$.

Le produit reste en surfusion quelques temps :

$$n_D^{23} = 1,500 \quad d_4^{23} = 1,079 \quad \text{RM calc} = 72,75$$

$$\text{RM tr} = 72,50$$

puis il cristallise en paillettes blanches que l'on recristallise du pentane

$$F = 104^\circ$$

Analyse :	C %	H %
calc :	72,18	9,77
tr :	72,24	9,81

(α -tétrahydropyranyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone

Mode opératoire A.

Par chauffage à reflux sous réfrigérant ascendant d'un mélange de 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et de 0,2 mole de méthyl-3 cyclohexanone pendant 24 heures, nous obtenons, après traitement habituel, 11 g de produit de condensation : soit un rendement de 56 %.

$$Eb_1 = 90^\circ \quad n_D^{23} = 1,4796 \quad d_4^{23} = 1,012 \quad \text{RM calc} = 55,04$$

$$\text{RM tr} = 54,98$$

Analyse :	C %	H %
calc :	73,47	10,20
tr :	73,27	10,35

Dosage :

$$C = 0 \quad \text{calc} : 14,28$$

$$\text{tr} : 14,20$$

Spectre IR : $\nu_{C=O} : 1715 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{C-O-C} : 1090 / 1050 \text{ cm}^{-1}$

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : On dissout 0,5 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 25 cc d'alcool et 1 cc d'HCl concentré ; on ajoute ensuite 0,6 cc de cétone dans le liquide encore chaud puis on verse ce dernier dans 100 cc d'eau froide. La précipitation est immédiate ; on filtre 1 g de cristaux pulvérulents de couleur jaune orangé.

$F_{inst} = 71^{\circ}$ (décomposition)

Analyse :	C %	H %	N %
calc :	57,45	6,38	14,89
tr :	57,34	6,32	14,74

(α -tétrahydropyrannyl)-2 méthyl-6 cyclohexanone

Obtenue à partir de la méthyl-2 cyclohexanone par le même mode opératoire que ci-dessus ; on recueille 6,5 g de produit attendu : Rdt = 33 %

$Eb_{0,4} = 80^{\circ}$ $n_D^{23} = 1,4810$ $d_4^{23} = 1,015$ RM calc = 55,04
RM tr = 54,95

Analyse :	C %	H %
calc :	73,47	10,20
tr :	73,47	10,10

Dosage :

C = 0 % calc : 14,28
tr : 14,28

Spectre IR : De légères différences avec celui du produit précédent, mais les longueurs d'ondes d'absorption sont identiques pour les groupements C = O et C-O-C.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : On dissout 0,5 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 25 cc d'alcool et 1 cc d'HCl concentré ; on ajoute ensuite 0,6 cc de cétone. On procède ensuite comme décrit page 38. On obtient 0,9 g de produit jaune qui cristallise en aiguilles. On le recristallise de l'alcool :

$F = 127^{\circ}$

Analyse :	C %	H %	N %
calc :	57,45	6,38	14,89
tr :	57,32	6,40	14,81

Diépoxy-1,5-8,12 dodécanone-6

Mode opératoire A.

0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et 17 g (0,133 mole) d'époxy-3,7 heptanone-2 obtenue par réaction de Nef sur l' α -tétrahydropyrannyl-1-nitro-1-éthane (6) (voir page) sont portés à reflux sous réfrigérant ascendant dans 20 cc de butanol-1 pendant 4 jours. Après traitement

habituel, on obtient 11,8 g de produit de condensation : soit un rendement de 55,2 %.

$$Eb_{O,3} = 88^{\circ} \quad n_D^{23} = 1,4758 \quad d_4^{23} = 1,057$$

Analyse :	C %	H %
calc :	67,92	9,43
tr :	67,75	9,40

Dosage de la fonction carbonylée au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de bleu de bromophénol

C = O %	calc :	13,21
	tr :	13,15

Spectre IR : ν C = O : 1715 cm^{-1}
 ν C-O-C : $1083 / 1042 \text{ cm}^{-1}$

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : précipite de l'alcool sous forme de fines aiguilles jaunes : Rdt = 92 %.

$$F = 192^{\circ}$$

Analyse :	C %	H %	N %	O %
calc :	55,10	6,12	14,29	24,49
tr :	55,00	6,03	14,18	24,67

(α -tétrahydropyranyl)-2 acétophénone

Mode opératoire A.

On porte à reflux sous réfrigérant ascendant un mélange de 12,9 g (0,1 mole) de diméthylaminotétrahydropyranne et de 27 g (0,22 mole) d'acétophénone dans 20 cc de butanol-1 pendant 4 jours ($T = 122^{\circ}$). Après traitement habituel, on recueille 16,2 g de produit de condensation : soit un rendement de 79,4 %.

Le produit est caractérisé par ses constantes physiques en accord avec la littérature (7)

$$Eb_{O,4} = 108^{\circ} \quad n_D^{23} = 1,5340 \quad d_4^{23} = 1,079$$

Spectre IR : ν C = C (noyau benzénique) $1600/1580 \text{ cm}^{-1}$
 ν C - H (noyau benzénique) $3100/ 750 \text{ cm}^{-1}$
 ν C = O 1690 cm^{-1}
 ν C-O-C $1085/1045 \text{ cm}^{-1}$

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : précipite de l'alcool en présence d'acide chlorhydrique sous forme de fines aiguilles jaunes.

$F = 194^{\circ}$ (recristallise dans l'acétate d'éthyle) en accord avec la littérature (7)

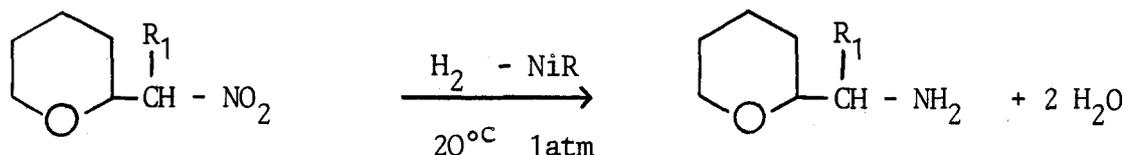
C H A P I T R E I I

-o-o-o-o-

ETUDE DE QUELQUES TRANSFORMATIONS DES TETRAHYDROPYRANNYL NITROALCANES

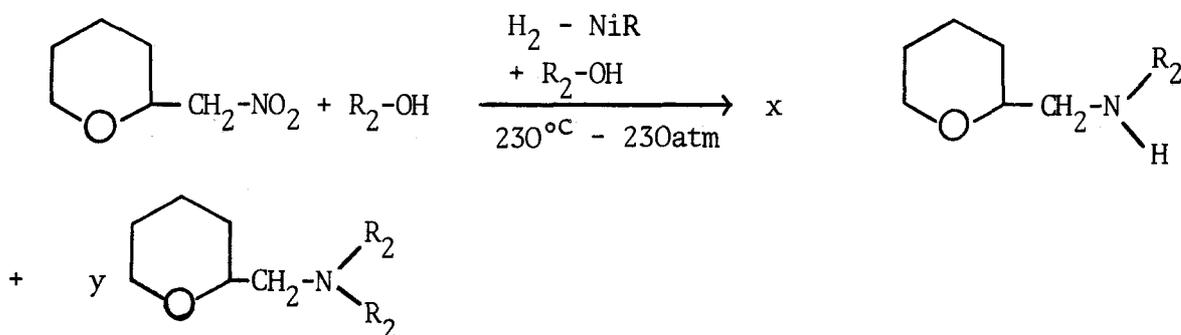
Nous étudions dans ce chapitre quelques transformations des tétrahydropyrannyl nitroalcanes qui nous permettent d'obtenir des amines primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que quelques sels d'ammonium quaternaires. Par application de la réaction de Nef, nous avons transformé l' α -tétrahydropyrannyl-1-nitro-1-propane en α -(tétrahydropyrannyl-2) éthyl cétone.

Nous pouvons transformer ces nitroalcanes en amines primaires par hydrogénation catalytique sur nickel de Raney, à température ambiante. Colonge, Descotes et Pailloux (8) ont ainsi obtenu 1'époxy-2,6 amino-1-hexane et 1'(α -tétrahydropyranyl)-1-amino-1-éthane. Nous avons de même synthétisé 1'(α -tétrahydropyranyl)-1-amino-1-propane par hydrogénation du dérivé nitré correspondant. La réaction est terminée au bout de 26 heures.



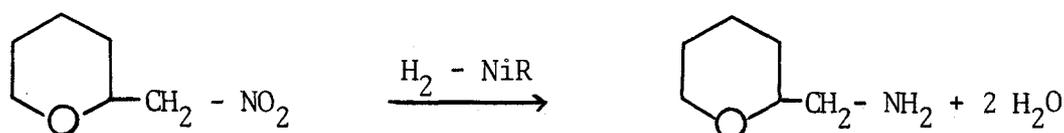
L'hydrogénation sous pression (130-150kg/cm²) et à une température d'environ 70°C est nettement plus rapide. La réaction, exothermique, est presque instantanée. En effet, la température du milieu réactionnel s'élève brusquement vers 120°C : parallèlement, nous observons une baisse de pression très rapide. La réaction ne dure, dans ce cas, que quelques secondes.

En présence d'alcool R₂-OH, à plus haute pression et plus haute température (230°C-230 atm), nous observons une réaction de remplacement des atomes d'hydrogène de l'amine primaire par le radical R. La réaction est la suivante :

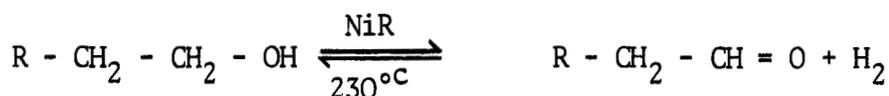


Les proportions de l'une ou l'autre amine changent avec les conditions opératoires.

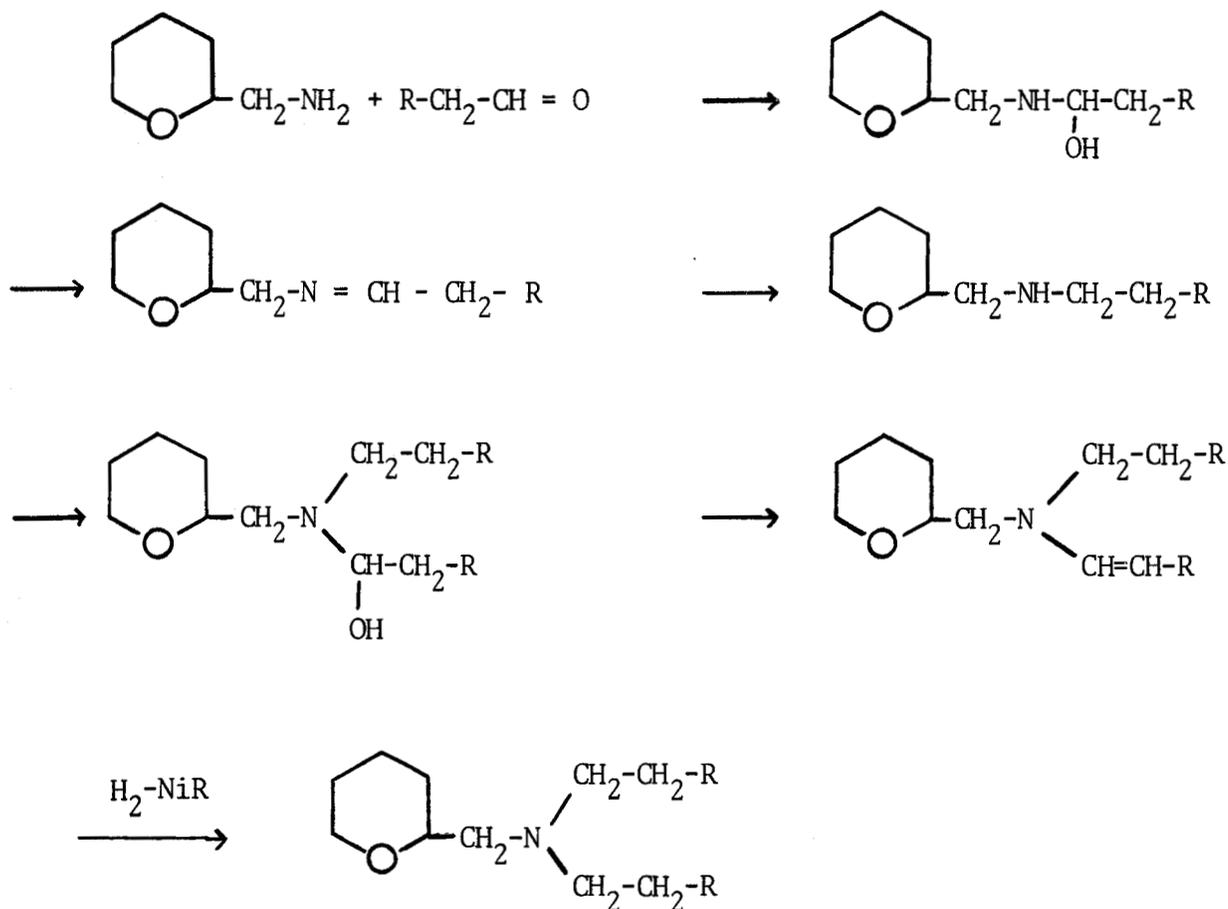
La première étape de cette réaction est l'hydrogénation du dérivé nitré en amine primaire :



vient ensuite la déshydrogénation de l'alcool en aldéhyde : cette réaction s'effectue de manière notable au delà de 180°C :



L'étape suivante est l'hydrogénation de l'imine ou de l'énamine préparée, in situ, par condensation de l'aldéhyde avec l'amine primaire (18) (19)



Il est à noter que nous n'avons pas observé de coupure de la liaison carbone-oxygène du cycle tétrahydropyranique ; cette liaison est donc très résistante lorsqu'il n'y a pas de substituant donneur de doublets électroniques en α de l'atome d'oxygène du cycle.

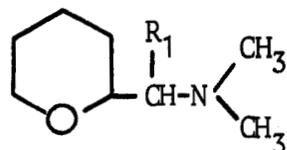
Nous avons étudié les cas de C₂H₅OH et C₃H₇OH.

TABLEAU VII

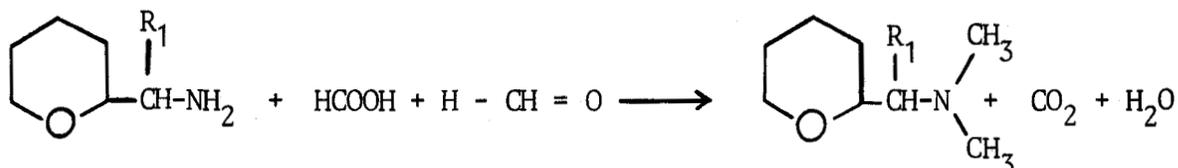
Etude de la réaction						
$\text{R}'\text{-CH}_2\text{-NO}_2 \xrightarrow[\text{+ R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}]{\text{H}_2 \text{ NiR (P-T)}} \text{R-CH}_2\text{-NH}_2$				x %		
				y %		
				z %		
R	Durée	P	T	x %	y %	z %
H	2 sec	150 atm	70-120°	72 %	-	-
H	6 h	130 atm	160°	60 %	-	-
H	7 h	230 atm	230°	-	10 %	33 %
CH ₃	7 h	165 atm	218°	3 %	42 %	15 %
CH ₃	7 h	230 atm	230°	-	10 %	37,7 %
R' = α-tétrahydropyrannyl						



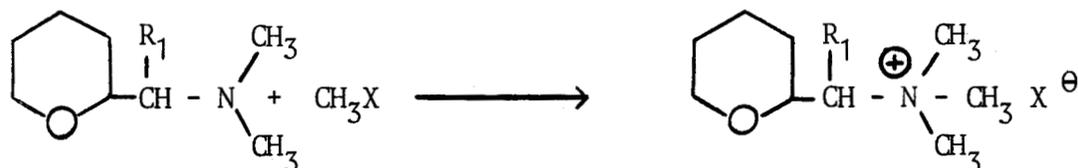
Les amines tertiaires du type



où $R_1 = H$, $R_1 = CH_3$, peuvent être préparées en méthylant les amines primaires correspondantes par la méthode de Eschweiler, Hess, Clarck. La réaction est la suivante (20) (21)

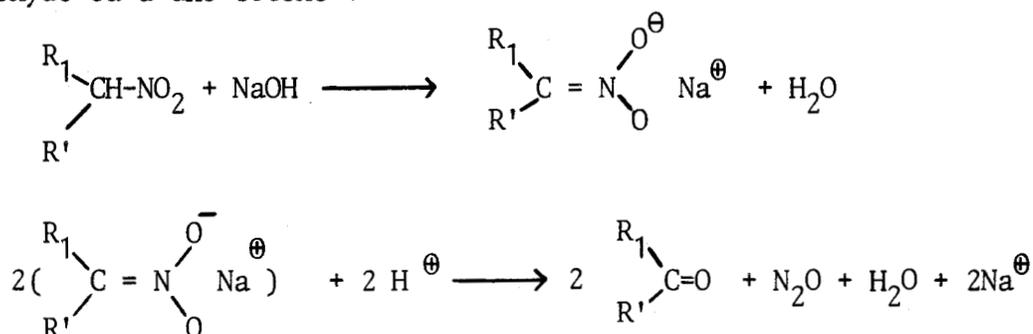


Ces amines tertiaires donnent facilement des picrates. Les iodo-méthylates et les bromométhylates se forment également par simple mélange des réactifs.

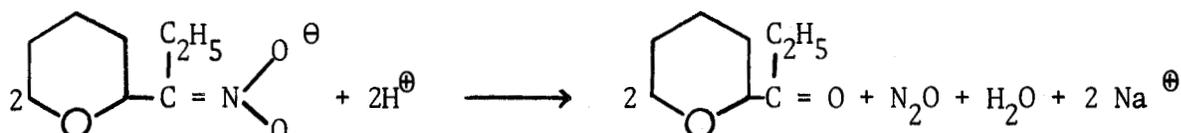


Nous avons également appliqué la réaction de Nef à 1'(α -tétrahydro-pyrannyl)-1-nitro-1-propane (22).

Par cette réaction, on désigne l'hydrolyse du dérivé sodé d'un nitroalcane par un acide minéral dilué et à basse température, avec formation d'un aldéhyde ou d'une cétone :



Colonge et collaborateurs (6) ont ainsi obtenu l'époxy-2,6 hexanal et 1'(α -tétrahydro-pyrannyl-2) méthyl cétone. Nous avons synthétisé de la même manière 1'(α -tétrahydro-pyrannyl-2) éthyl cétone selon la réaction :



MODE OPERATOIRE

-O-O-O-O-O-

Epoxy-2,6 amino-1 hexane

Un mélange de 0,1 mole d'(α -tétrahydropyrannyl) nitrométhane et de 5 g de nickel de Raney dans 20 cc d'éthanol est placé dans un autoclave de 250 cc sous pression d'hydrogène (150 atm). On agite en élevant progressivement la température. Vers 70°, on observe une chute brutale de la pression alors que, parallèlement, la température s'élève brusquement vers 120°. La réaction, exothermique, est terminée en quelques secondes. On laisse la température baisser jusque vers 25° en continuant l'agitation, filtre le nickel et élimine l'alcool. On recueille par distillation 8,3 g de produit à légère odeur ammoniacale : soit un rendement de 72 %.

Les constantes physiques de cette amine sont en accord avec la littérature (6).

(α -tétrahydropyrannyl)-1 amino-1 propane ou époxy-4,8 amino-3 octane.

Ce produit est obtenu par hydrogénation de 0,1 mole d'(α -tétrahydropyrannyl)-1 nitro-1 propane, en solution dans 20 cc d'éthanol, sur nickel de Raney, à température ambiante et à pression atmosphérique, pendant 26 heures. On recueille 10 g de produit à légère odeur ammoniacale : soit un rendement de 70 %

$$\text{Eb}_{11} = 77^\circ \quad n_D^{23} = 1,4570 \quad d_4^{23} = 0,933 \quad \text{RM calc} = 41,96$$

$$\text{RM tr} = 41,74$$

Analyse : N %
 calc : 9,79
 tr : 9,77

Epoxy-2,6 diéthylamino-1 hexane

Mode opératoire 1

On obtient par hydrogénation de 0,1 mole d'(α -tétrahydropyrannyl)

nitrométhane sur nickel de Raney à 230° sous 230 atm pendant 7 heures, 5,7 g de produit aminé : Rdt = 33 %.

$$\text{Eb}_{10} = 82^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{23} = 1,4490 \quad d_4^{23} = 0,893 \quad \text{RM calc} = 51,59$$

$$\text{RM tr} = 51,39$$

Analyse :	C %	H %	N %
calc :	70,17	12,28	8,18
tr :	70,13	12,20	8,16

Picrate : On dissout 1,3 g d'acide picrique dans un peu d'alcool ; on ajoute ensuite 0,9 g d'amine ; on obtient par refroidissement 2 g de produit cristallisé jaune que l'on recristallise de l'alcool absolu : Rdt = 88 %

$$F = 109,7$$

Analyse :	C %	H %	Nbas %
calc :	48,00	6,00	3,50
tr :	48,10	6,02	3,47

Epoxy-2,6 N-éthyl amino-1 hexane

On en obtient 1,4 g lors de la réaction précédente : Rdt = 10 %.

$$\text{Eb}_{10} = 73^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{23} = 1,4482 \quad d_4^{23} = 0,905 \quad \text{RM calc} = 42,54$$

$$\text{RM tr} = 42,32$$

Analyse :	N %
calc :	9,79
tr :	9,74

Mode opératoire 2 :

On porte à reflux sous réfrigérant ascendant pendant 4 jours un mélange de 0,1 mole d'époxy-2,6 amino-1 hexane et de 0,1 mole d'iodure d'éthyle dans 50 cc d'éthanol. On traite avec 50 cc de soude 10 N, puis on relargue par addition de carbonate de potassium : on extrait deux fois avec 40 cc d'éther, les phases éthérées sont réunies et séchées sur carbonate de potassium. Par distillation, on recueille 3,8 g de l'amine primaire de départ : soit 33 %.

4,3 g d'époxy-2,6 N-éthyl amino-1 hexane : soit 30,1 %

4,7 g d'époxy-2,6 diéthylamino-1 hexane : soit 27,5 %.

Les produits obtenus ont les mêmes constantes physiques que ceux synthétisés précédemment.

Leurs spectres IR sont identiques, de même que les spectres RMN de l'époxy-2,6 diéthylamino-1 hexane obtenu par les deux modes opératoires.

Le picrate de l'amine tertiaire obtenue par la méthode 2 fond à 109,7° : le point de fusion du mélange avec le produit déjà cité est identique.

Epoxy-2,6 N-propyl amino-1 hexane

On l'obtient par hydrogénation de 1'(α -tétrahydropyranyl) nitrométhane sur nickel de Raney dans le propanol-1, pendant 7 heures à 218° sous 165 atm. On recueille 6,6 g d'amine secondaire : soit un rendement de 42 %.

$$\text{Eb}_9 = 78^\circ \quad n_D^{23} = 1,4556 \quad d_4^{23} = 0,968 \quad \text{RM calc} = 47,19$$

$$\text{RM tr} = 46,80$$

Analyse :

$$\begin{array}{ll} \text{calc} & : \quad 8,92 \\ \text{tr} & : \quad 8,84 \end{array}$$

Epoxy-2,6 dipropylamino-1 hexane

Par le même mode opératoire que ci-dessus, on obtient 3 g d'amine tertiaire : soit un rendement de 15 %.

A 230° sous 230 atm, pendant 7 heures, on obtient 7,5 g de produit attendu : soit un rendement de 37,7 %

$$\text{Eb}_{10} = 104^\circ \quad n_D^{23} = 1,4500 \quad d_4^{23} = 0,884 \quad \text{RM calc} = 60,99$$

$$\text{RM tr} = 60,50$$

Analyse : N %

$$\begin{array}{ll} \text{calc} & : \quad 7,04 \\ \text{tr} & : \quad 7,00 \end{array}$$

Epoxy-2,6 diméthylamino-1 hexane

A un mélange de 14 g d'acide formique et de 31 g d'une solution aqueuse à 30 % de formol refroidi dans la glace, on ajoute lentement et en agitant 16 g d'époxy-2,6 amino-1 hexane. On note un dégagement gazeux abondant. On termine la réaction en chauffant 1 heure au bain marie ; on neutralise ensuite avec de la potasse 6N puis on sature de carbonate de potassium pour relarguer l'amine ; on extrait ensuite avec deux fois 40 cc d'éther. Les phases éthérées sont réunies et séchées sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther, on recueille par distillation sous pression réduite 16,6 g d'amine tertiaire : soit un rendement de 83,5 %

$$\text{Eb}_{10} = 58^\circ \quad n_D^{23} = 1,4436 \quad d_4^{23} = 0,896 \quad \text{RM calc} = 42,67$$

$$\text{RM tr} = 42,36$$

$$\begin{array}{llll} \text{Analyse :} & \text{C \%} & \text{H \%} & \text{N \%} \\ \text{calc} & : \quad 67,13 & 11,89 & 9,78 \\ \text{tr} & : \quad 66,72 & 11,82 & 9,68 \end{array}$$

Picrate : A une solution de 1,3 g d'acide picrique dans l'alcool, on ajoute 0,72 g d'amine. La précipitation est immédiate : on recueille 1,95 g de cristaux jaunes que l'on recristallise de l'alcool : rendement quantitatif.

$$F = 170^{\circ}$$

Analyse :	C %	H %	Nbas %
calc	: 45,16	5,38	3,76
tr	: 45,07	5,26	3,75

Iodure de triméthyl époxy-2,6 hexyl-1 ammonium : On l'obtient quantitativement par mélange des quantités équimolaires de l'amine tertiaire précédemment obtenue avec l'iodure de méthyl

$$F = 187^{\circ}$$

Analyse :	C %	H %	N %	I %
calc	: 37,89	7,02	4,91	44,56
tr	: 37,92	6,95	5,09	44,54

Bromure de triméthyl époxy-2,6 hexyl-1 ammonium : On l'obtient quantitativement en faisant barbotter un courant de bromure de méthyl dans une solution d'époxy-2,6 diméthylamino-1 hexane dans l'éther.

$$F = 229^{\circ}$$

Analyse :	C %	H %	N %	Br %
calc	: 45,38	8,40	5,88	33,61
tr	: 45,34	8,40	5,93	33,60

Epoxy-3,7 diméthylamino-2 heptane

On utilise le même mode opératoire que précédemment : 12 g d'amine primaire, réagissant avec un faible excès d'acide formique et de formol, fournissent 9,5 g d'amine tertiaire : Rdt = 65 %.

$$Eb_9 = 71^{\circ} \quad n_D^{23} = 1,4501 \quad d_4^{23} = 0,910 \quad \begin{array}{l} RM \text{ calc} = 46,91 \\ RM \text{ tr} = 46,52 \end{array}$$

Analyse :	C %	H %	N %
calc	: 68,79	12,10	8,92
tr	: 68,74	12,12	8,88

Picrate : On l'obtient quantitativement par addition d'un léger défaut d'amine dans l'acide picrique en solution dans l'alcool.

$$F_{inst} = 187^{\circ} \text{ après recristallisation de l'alcool absolu.}$$

Analyse :	C %	H %	Nbas %
calc :	46,63	5,70	3,63
tr :	46,50	5,54	3,63

Iodure de triméthyl époxy-3,7 heptyl-2 ammonium : Il est obtenu par addition d'une quantité équimolaire d'iodure de méthyle à une solution d'amine dans l'éther : Rdt = 88,5 % après recristallisation de l'alcool absolu.

$$F = 216^{\circ}$$

Analyse :	C %	H %	N %	I %
calc :	40,13	7,36	4,68	42,47
tr :	40,11	7,43	4,78	42,48

α -(tétrahydropyranyl-2) éthyl cétone

0,1 mole d'(α -tétrahydropyranyl)-1 nitro-1 propane est additionnée de la quantité théorique d'une solution aqueuse de soude à 10 %. La réaction est réalisée par chauffage à 70° sous agitation jusqu'à obtention d'une liqueur homogène ; les produits organiques insolubles sont extraits à l'éther et la phase aqueuse est versée, sous agitation, dans 150 ml d'une solution d'acide sulfurique 10N refroidie à 0°. On note un dégagement gazeux ; durée une heure. La solution est neutralisée par du bicarbonate de sodium ; la cétone est déplacée par l'acide chlorhydrique ; on relargue par addition de NaCl et on extrait à l'éther. On isole par distillation sous pression réduite du résidu après départ de l'éther 7,45 g de produit : Rdt = 54 %.

$$Eb_{11} = 75^{\circ} \quad n_D^{23} = 1,4443 \quad d_4^{23} = 0,983 \quad RM \text{ calc} = 38,49$$

$$RM \text{ tr} = 38,39$$

Analyse :	C %	H %	O %
calc :	66,67	10,14	23,19
tr :	67,25	10,03	22,72

$$\text{Spectre IR : } \nu C=O : 1715 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu C-O-C : 1042 / 1082 \text{ cm}^{-1}$$

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : On dissout 1 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 50 cc d'éthanol et 2 cc d'HCl concentré. On laisse refluer 10 mn avec un léger excès de cétone. Après filtration, on recueille 1,2 g de dérivé cristallisé : Rdt = 85 %. On le recristallise dans le mélange alcool absolu, acétate d'éthyle.

F = 157°

Analyse :	C %	H %	N %	O %
calc :	52,17	5,59	17,39	24,84
tr :	52,19	5,61	17,30	24,90

C O N C L U S I O N

-O-O-O-O-O-O-

Les aminoépoxydes, comme les bases de Mannich, sont des amines particulières. Nous les avons fait réagir sur les corps à hydrogène mobile du type composés à méthylène actif. Les produits de la réaction correspondent au remplacement d'un atome d'hydrogène du réactif antagoniste par le radical α -tétrahydropyrannyle et élimination du groupement aminé correspondant.

Les composés obtenus lors de la condensation des nitroalcanes avec le diméthylaminotétrahydropyranne ont été transformés en amines par hydrogénation catalytique sur nickel de Raney. Nous n'avons pas observé de coupure du pont époxydique en opérant à haute pression et haute température.

BIBLIOGRAPHIE

-o-o-o-o-

- (1)a R. PAUL - Bull. Soc. chim., 1934, (5) 1, 971.
- (1)b R. PAUL - C.R. Acad. Sci., 1934, 198, 375.
- (2) Ch. GLACET - C.R. Acad. Sci., 1952, 234, 635.
- (3) Ch. GLACET et G. TROUDE - C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 2176-8.
- (4) R. ZELINSKI, N. PETERSON et H. WALLNER - J. Amer. chem. Soc., 1952 74, 1504.
- (5)a Ch. GLACET - Bull. Soc. chim., 1953, 1056.
- (5)b Ch. GLACET - Bull. Soc. chim., 1954, 577.
- (5)c Ch. GLACET - Bull. Soc. chim., 1955, 224.
- (5)d Ch. GLACET - C.R. Acad. Sci., 1958, 247, 305.
- (5)e Ch. GLACET - C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 1624.
- (6) J. COLONGE et P. CORBET - Bull. Soc. chim., 1960, 283-287.
- (7)a J. COLONGE, M. COBLENTZ et J. DREUX - C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 3202.
- (7)b M. COBLENTZ, J. ROYER et J. DREUX - Bull. Soc. chim., 1963, 310-313.
- (8) J. COLONGE, G. DESCOTES et C. PAILLOUX - Bull. Soc. chim., 1963, 11, 2610-2615.
- (9) R. ANLIKER, A. LINDSEY, D. NETTLETON et R. TURNER - J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 220.
- (10) D. COUTURIER - Thèse d'Etat, Lille, 1970.
- (11)a Ch. GLACET et D. VERON - C.R. Acad. Sci., 1959, 248, 1347.
- (11)b D. VERON - Thèse 3ème Cycle, Lille, 1960.
- (12) J. TESSE - Thèse 3ème Cycle, Lille, 1970.
- (13) Ch. GLACET et G. TROUDE - C.R. 1961, 253, 681.
- (14) J. BREWSTER et E. ELIEL - "Organic reactions", J. WILEY & Sons, Inc. New-York, 1953, vol VII, p. 138.
- (15) J. BREWSTER et E. ELIEL - "Organic reactions", J. WILEY & Sons, Inc. New-York, 1953, Vol VII, p. 110-126.
- (16) T. CUVIGNY et H. NORMANT - Bull. Soc. chim., 1960, p. 515.
- (17) J. D'ANGELO - Bull. Soc. chim., 1969, p. 181.
- (18) W.S. EMERSON - "Organic reactions". J. WILEY & Sons, Inc. New-York, 1948, Vol IV, p. 174.
- (19) A. VENOT - Thèse d'Etat, Lille, 1972.
- (20) ESCHWEILER - Berichte, 1905, 38, 880.
- (21) CLARKE, GILLESPIE et WEISSHAUS - J. amer. chem. Soc. 1933, 55, 4571.
- (22) J. COLONGE et J.M. POUCHOL - Bull. Soc. chim., 1962,4, 832-834.