

SELS D'ALKYLOXYPHOSPHONIUM. VI - NOUVELLE PREPARATION DES DIALKYL-3,3 OXETANNES

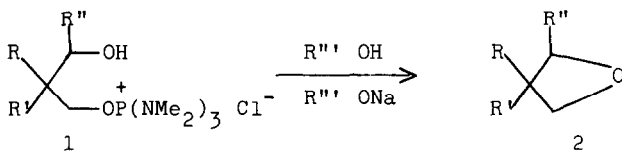
B. CASTRO et C. SELVE

Laboratoire de Chimie Organique 2, Université de Nancy I

Case Officielle 140, 54037 Nancy-Cédex (France)

(Received in France 21 September 1973; received in UK for publication 25 September 1973)

Dans la présente note, nous décrivons une application particulière des sels de trisdiméthylaminophosphonium dérivés des propane-diols-1,3 bisubstitués en 2 1 (1) à la préparation de dialkyl-3,3 oxétannes 2.



La réaction est effectuée soit dans MeOH/MeONa pour les termes lourds (substitués par un groupe phényle)(méthode A), soit par addition de 1 à une solution de sodium dans le monométhyléther du diéthylèneglycol à 150° avec distillation simultanée sous vide moyen de l'oxétanne formé (méthode B).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau. Les spectres IR et RMN des oxétannes préparés sont en accord avec la structure et ne présentent pas de signaux inattendus.

Préparation des sels 1 : A une solution de 1,8 g (0,01 M) de phényl-2 éthyl-2 propane-diol-1,3 et de 10,6 g (0,03 M) de CCl_4 dans 100 ml de THF, refroidie à environ -40°, on additionne en trois heures 1,8 g (0,011 M) de TDAP en solution dans 10 ml de THF. La solution est encore agitée une heure en laissant revenir à l'ambiante ; elle est alors transférée dans un ballon d'évaporation et concentrée sous vide.

Préparation des oxétannes :

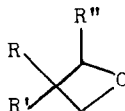
- METHODE A : Le résidu précédent mis en solution dans 20 ml de méthanol est additionné en cinq minutes à une solution de 1 g de Na dans 20 ml de méthanol. Après une heure à reflux le chlorure de sodium est filtré, le solvant est chassé sous vide et le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éther - éther de pétrole ; 30/70). On obtient 0,98 g de 2.

- METHODE B : Le sel 1 obtenu à partir de 6,6 g (0,05 M) de méthyl-2 propyl-2 propane-diol-1,3 est mis en solution dans 30 ml de monométhyl éther du diéthylèneglycol. Cette solution est additionnée en dix minutes à 3 g de sodium dans 35 ml du même solvant à 150° dans un appareil à distillation placé sous un vide

permettant une lente distillation du solvant (300 Torr) entraînant l'oxétanne formé. Le distillat est recueilli dans un piège à air liquide. Le mélange obtenu est redistillé sous pression normale. On obtient 4 g de 4.

Les rendements en produits à partir des diols sont bien supérieurs à ceux obtenus par toutes les méthodes signalées jusqu'à présent, qui utilisent comme intermédiaires, soit les halohydrines (9)(10), soit les carbonates cycliques (2).

Tableau : Oxétannes de formule



N°	R	R'	R''	(a) Rdt (%)	Eb (mm Hg)	n _D (t°C)	Littérature		Réf.
							Eb (mm Hg)	n _D (t°C)	
<u>3</u>	Me	Me	H	63	78 (740)	1,395 (23)	80	1,395(20)	(2)
<u>4</u>	Me	Pr	H	70	130 (740)	1,410 (22)	139	-	(3)
<u>5</u>	Me	Me	Me	65	98 (740)	1,406 (25)	95-97	1,4037(20)	(4)
<u>6</u>	Ph	H	H	35(b)	130 (40)	1,530 (23)	114 (28)	1,534 (20)	(5)
<u>7</u>	Ph	Me	H	70	(c)	1,524 (20)	-	-	
<u>8</u>	Ph	Et	H	60	(c)	1,520 (22)	215-225	1,515 (20)	(2)
<u>9</u>	cyclopropyl		H	10(d)	90-100 (750)	-	97 (760)	1,437 (20)	(6)
<u>10</u>	cyclobutyl		H	55	125 (750)	1,438 (21)	120	1,443 (20)	(7)
<u>11</u>	cyclopentyl		H	60	63 (60)	1,446 (25)	138-142	1,452 (20)	(7)

(a) Rendement donné par rapport au diol

(b) Nous isolons 40 % de 2 phényl propénoïl (8)

(c) Isolé sur colonne de silice (30/70 éther/éther de pétrole)

(d) Nous n'obtenons pas un produit pur (signal IR caractéristique à 970 cm⁻¹(6))

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. CASTRO, M. LY, C. SELVE, Tet. Let. note précédente
- (2) S. SEARLES, D.G. HUMMEL, S. NUKINA, P.E. THROCKMORTON, J. Am. Chem. Soc. 82, 2928 (1960)
- (3) A. MOORADIAN, Chem. Abstr. 55 P 11311g (1961)
- (4) F. NERDEL, H. KAMINSKI et P. WEYERSTAHL, Chem. Ber. 102, 3679 (1969)
- (5) B. DELMONT, J.C. POMMIER et J. VALADE, Tet. Let. 25, 2089 (1969)
- (6) S. SEARLES et E.F. LUTZ, J. Am. Chem. Soc. 81, 3674 (1959)
- (7) S. SEARLES, E.F. LUTZ, M. TAMRES, J. Am. Chem. Soc. 82, 2932 (1960)
- (8) S. SEARLES, R.G. NICKERSON et W.K. WITSIEPPE, J. Org. Chem. 24, 1839 (1960)
- (9) W. BRADLEY, J. FORREST et D. STEPHENSON, J. Chem. Soc. 1591 (1951)
- (10) S. SEARLES, K.A. POLLART et E.F. LUTZ, J. Am. Chem. Soc. 79, 948 (1954)