

PREPARATION DES TETRAHYDROPYRANES A PARTIR DES DIOLS-1,5 :
AMELIORATION DE LA METHODE AUX ESTERS SULFONIQUES.

P. PICARD, D. LECLERCQ et J. MOULINES*

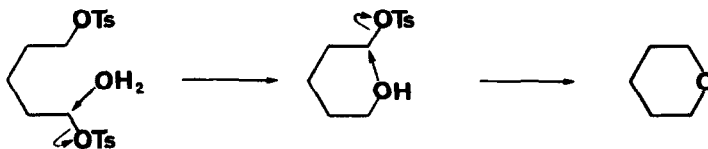
Laboratoire de Chimie Appliquée,

Université de Bordeaux I - 33405 TALENCE, France.

(Received in France 29 May 1975; received in UK for publication 23 June 1975)

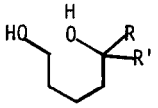
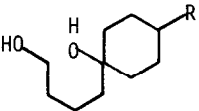
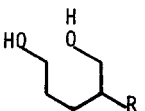

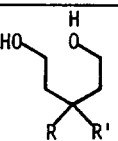
La préparation d'éthers cycliques à 5 et 6 chaînons fait largement appel à la cyclisation de diols ou de leurs dérivés. La méthode la plus utilisée est celle de REYNOLDS et KENYON (1) ; elle consiste à traiter le diol par un chlorure d'acide sulfonique (benzène sulfonique ou p-toluène sulfonique) en présence d'une amine tertiaire (pyridine) chauffée au reflux. Cependant elle ne donne de bons résultats qu'en série tétrahydrofurannique. En effet, avec les diols-1,5 des réactions concurrentes de la cyclisation du monosulfonate formé intermédiairement deviennent prépondérantes ; la plus gênante étant le déplacement du groupe sulfonyloxy par l'amine (quaternisation). Le remplacement de la pyridine par une amine plus encombrée (lutidine-2,6) n'apporte à cet égard qu'une amélioration modeste (1).

Pour notre part nous avons préparé les tétrahydropyranes avec des rendements de plus de 70% en isolant au préalable les monotosylates des diols-1,5 correspondants et en les cyclisant par simple chauffage (80°C, 6 heures) dans l'héxaméthylphosphotriamide (HMPT). L'isolement de monotosylates purs n'est difficile qu'avec les diols-1,5 primaires-primaires du fait de l'égale réactivité des deux groupes hydroxyles. Dans ce cas il suffit de chauffer les ditosylates, aisément accessibles, dans l'HMPT auquel a été ajouté de l'eau à raison de 5 moles par mole de ditosylate. Il est vraisemblable, à l'image de la cyclisation en milieu aqueux des dimésylates de diols-1,4 (2), qu'une première substitution intermoléculaire conduit aux monotosylates.



Soulignons enfin que les tétrahydropyranes ainsi obtenus sont toujours trouvés exempts d'impuretés (en particulier de produits d'élimination) et que, partant de diols-1,5 diastéréoisomères, aucune isomérisation n'est observée.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

DIOLS	RENDEMENT * %	
	(I)	(II)
 $R = -H, R' =$ <ul style="list-style-type: none"> -CHMe₂ -CHEt₂ -CHMePr -CH <i>i</i>-Pr₂ -CMe₂<i>i</i>-Bu cyclohexyl phényl $R = R' = -Et$	74 74 75 79 80 82 73 71	30 - - - - - 25 40
 $R =$ <ul style="list-style-type: none"> -H -<i>t</i>-Bu <i>cis</i> -<i>t</i>-Bu <i>trans</i> 	75 80 80	30 30 (3) 30 (3)
 $R =$ <ul style="list-style-type: none"> -CHEt₂ -<i>i</i>-Bu -CH₂- 	81 81 75	- - 40
 $R = R' = -H$ $R = -Me \quad R' = -Et$ $R = R' = -(CH_2)_5-$	73 80 81	15 (1) 45 50

* en produit distillé, par rapport au diol.

(I) à 80°C, 6 heures, monosylate/HMPT ou ditosylate/HMPT/H₂O. Les mono- et ditosylates sont préparés à la manière habituelle (TsCl/pyridine, à 0°C).

(II) à 110°C, diol/chlorure de tosyle/lutidine-2,6 (1).

Bibliographie

- (1) D.D. REYNOLDS et W.O. KENYON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1593 (1950).
- (2) M.L. MIHAILOVIĆ, S. GOJKOVIĆ et Ž. ČEKOVIĆ, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1972**, 2460.
- (3) P. PICARD et J. MOULINES, *Bull. Soc. chim. France*, **1973**, 3377.