

SYNTHÈSE DE MACROCYCLES OXYGÈNES A STRUCTURE BENZODIOXINIQUE

G. COUDERT, G. GUILLAUMET et M. LÉONARD

Université de Nancy I - Faculté des Sciences - C O. 140 - 54037 Nancy Cédex

Summary : New macrocyclic polyethers containing the benzodioxinyl subcyclic unit have been prepared

Les éthers-couronnes et plus généralement les macrocycles polyoxygénés ont fait l'objet d'un nombre considérable de publications depuis les travaux préliminaires de Pedersen (1). Ces composés présentent en effet une aptitude tout à fait exceptionnelle à la complexation des cations organiques et inorganiques, propriétés remarquables qui ont entraîné une étude intensive de leur utilisation dans les domaines de la synthèse organique et de la biochimie (2 - 6).

Dans le présent article nous rendons compte de la synthèse de composés macrocycliques nouveaux 3, préparés à partir des diols 1 (7) suivant le processus résumé dans le schéma I.

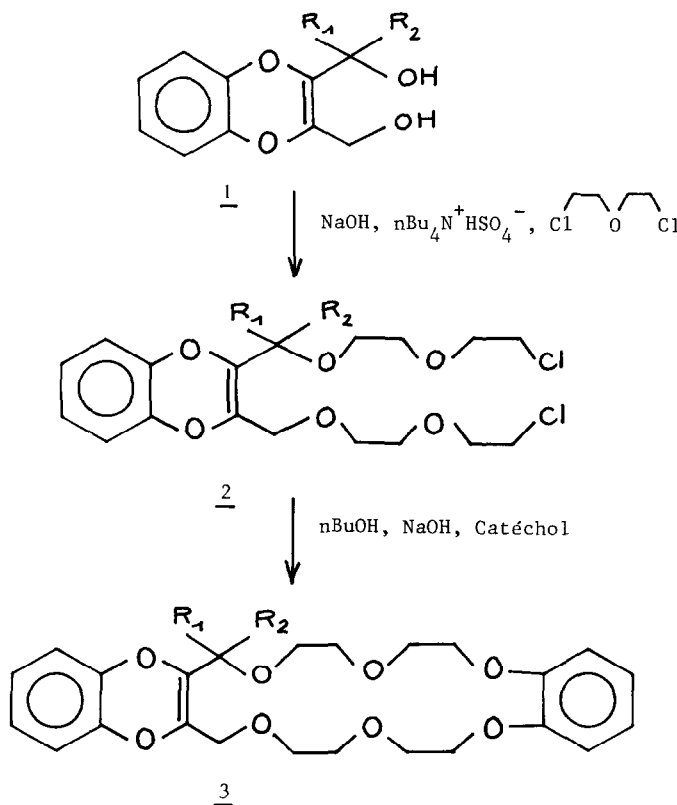
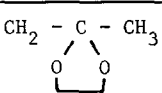


Schéma I

Les diols 1 soumis à l'action du bis (chloro-2éthyl) éther en présence de soude et d'hydrogène sulfate de tetrabutylammonium (9) conduisent aux composés 2. L'ultime cyclisation est effectuée suivant les travaux de Pedersen (1). Le tableau I rend compte des rendements de chacune de ces étapes.

Tableau I

	R ₁	R ₂	$\frac{2}{(a)}\%$	$\frac{3}{(b)}\%$		R ₁	R ₂	$\frac{2}{(a)}\%$	$\frac{3}{(b)}\%$
a	CH ₃	CH ₃	53	68	e	H	(CH ₂) ₄ - CH ₃	45	42
b	- (CH ₂) ₅ -		50	52	f	H	Ph	55	40
c	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ Ph	60	63	g	H		25	38
d	H	H	37	40					

a) Rendement calculé à partir de 1.

b) Rendement calculé à partir de 2.

Ces macrocycles constituent une série nouvelle, le mode de synthèse permet d'introduire sur la couronne des substituants variés, alkyles (3a, 3b, 3e), aryles (3f) ainsi que des motifs possédant des fonctions bloquées (3c, 3g)... Il est ainsi possible d'envisager la préparation de macrocycles présentant une chaîne latérale (ou même deux) mobile susceptible d'apporter un (ou plusieurs) site de complexation supplémentaire. Le composé 3c illustre ce type de macrocycles dénommés "lariat éthers" (10).

En outre, la présence dans les dérivés 3 d'une insaturation présentant le caractère d'une authentique double liaison est également particulièrement attrayante. Elle doit en effet permettre la formation de nombreux composés macrocycliques nouveaux en faisant appel à des types de réaction tels que coupure oxydante, hydroxylation, addition (2 + 2)...

Des travaux sont en cours en vue de la préparation de ces composés nouveaux et de l'étude de leurs propriétés physicochimiques.

REFERENCES

- 1 - C.J. PEDERSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
- 2 - Pour des revues sur ce sujet voir : R.M. IZATT, J.J. CHRISTENSEN, *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York, 1978 ; R.M. IZATT, J.J. CHRISTENSEN, "Progress in Macrocyclic Chemistry", Vol. 1, Wiley Interscience, New York, 1979.
- 3 - D. LANDINI, F. MONTANARI et F.M. PIRISI, *J.C.S. Chem. Comm.* 879 (1974) ; D. LANDINI, A.M. MAIA, F. MONTANARI et F.M. PIRISI, *Gazz. Chim. Ital.*, **105**, 863 (1975) ; M. MAKOSZA et M. LUDWIKOW, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **13**, 665 (1974).
- 4 - J.D. LAMB, J.J. CHRISTENSEN, S.R. IZATT, K. ZEDKE, M.S. ASTIN et R.M. IZATT, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3399 (1980) et références citées.
- 5 - L.R. SOUSA, G.D.V. SOGAH, D.H. HOFFMAN et D.J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4569 (1978).
- 6 - Y. CHAO, D.J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1015 (1976).
J.P. BEHR, J.M. LEHN, *J.C.S. Chem. Com.*, 143 (1978).
- 7 - Les diols 1 sont préparés par réduction des lactones et acides-alcools correspondants dont les synthèses ont déjà donné lieu à publications (8).
- 8 - G. GUILLAUMET, G. COUDERT et B. LOUZINOUX, *Tetrahedron Lett.* 4379 (1979).
- 9 - P. DI CESARE, B. GROSS, *Synthesis*, 458 (1979).
- 10 - G.W. GOKEL, D.M. DISHONG et D.J. DIAMOND, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1053 (1980).

(Received in France 13 July 1981)