

CYCLODESHYDRATATION DE DIOLS EN PRESENCE D'HMPT¹

J. DIAB et M. ABOU-ASSALI



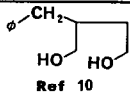
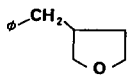


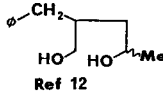
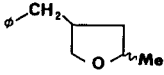


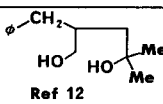
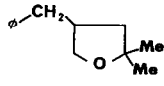




Faculté des Sciences II, MANSOURIEH, B.P. 72 (LIBAN)

C. GERVAIS et D. ANKER*

Laboratoire de Chimie Biologique, Bât. 406, I.N.S.A., 20 avenue A. Einstein, 69621
 VILLEURBANNE (FRANCE)

Summary : 1,4 and 1,5-diols heated with 0.3 equivalent of HMPA undergo cyclodehydration leading to tetrahydrofurans and tetrahydropyrans.

De nombreuses méthodes de cyclodéshydratation directe de diols conduisant à des hétérocycles oxygénés sont décrites dans la littérature^{2,3,4} mettant en jeu des agents de déshydratation divers. Des dérivés phosphorés, en particulier, ont été employés pour la cyclisation de diols linéaires^{5,6}. Nous avons précédemment montré que l'HMPT était susceptible de provoquer, vers 200-220°, la cyclisation d'alcools-phénols en benzo-tétrahydrofurannes et benzo-tétrahydropyrannes, nous décrivons ici l'extension de cette méthode à la cyclisation de diols linéaires. Les résultats obtenus figurent sur le tableau, les analyses centésimales et les spectres RMN sont en accord avec les structures des différents composés.

Diols	Produits	Durée	Rend ^t %	Diols	Produits	Durée	Rend ^t %
		3 h	83 (a)	 Ref 10		5 h	85 (b)
		7 h	89 (a)	 Ref 12		6 h	74 (b)
		17 h	51 (a)	 Ref 12		10 h	87 (b)
		34 h	10 (a)		 Ref 11	5 h	85 (b)

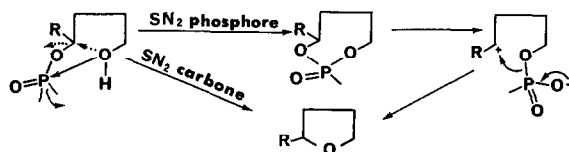
(a) : rendement déterminé par CGL⁸ ; (b) : rendement en produit distillé.

Le mode opératoire est le suivant : le diol (2 à 5g) est chauffé vers 220° en présence de 0,3 équivalent d'HMPT. Le distillat qui contient le dérivé hétérocyclique quand celui-ci est volatil, de la diméthylamine et de l'eau est collecté dans un tube refroidi vers -10°. Après

réaction, le produit attendu est dosé par CGL⁸ ; pour les produits peu volatils, le contenu du ballon réactionnel est refroidi (deux phases) et lavé à l'éther puis la phase étherée est ajoutée au distillat qui contient un peu de produit entraîné par la diméthylamine et l'eau. Après évaporation sous vide des produits volatils, le produit est distillé sous vide.

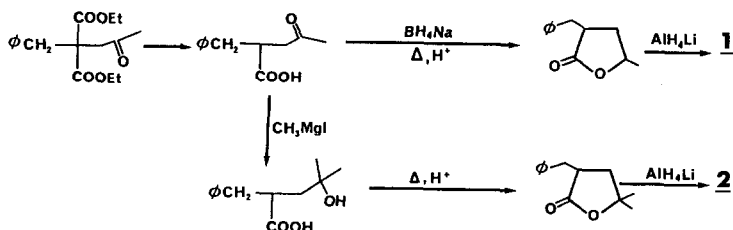
Précisons qu'il a été impossible d'isoler un oxétanne à partir de diols-1,3 : le propane-1,3 ainsi que le dibenzyl-2,2 propanediol-1,3 n'ont conduit qu'à des polymérisations ; quant au méthyl-2 pentanediol-2,4 il a conduit, suivant les conditions, au méthyl-2 penta-diène-1,3 (E) ou à un mélange de ce diène et de son précurseur (méthyl-4 pentène-4 ol-2).

Le mécanisme d'une telle cyclodéshydratation est probablement assez complexe. Dans la transformation d'alcool benzylique en benzylamine dans l'HMPT vers 200°, PEDERSEN et JACOBSEN⁹ ont montré que le phosphate de benzyle était un intermédiaire de la réaction et ils n'observaient pas la formation de phosphorodiamidate ; par contre, lors de nos travaux⁷ concernant les alcools-phénols, nous avons nettement mis en évidence la formation de phosphoramidates cycliques. Quoi qu'il en soit, il est vraisemblable que le dernier stade du mécanisme est une des substitutions ci-dessous, des travaux complémentaires permettront de le préciser.



REFERENCES ET NOTES

1. Ce travail, réalisé au laboratoire de Chimie Biologique de l'I.N.S.A. de Lyon a bénéficié d'une aide du C.N.R.S. (UA 04 495) et de l'I.N.S.E.R.M. (U 205).
2. D.DAUZONNE, P.DEMERSEMAN, C.LANG, N.PLATZER et R.ROYER, *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 39 (1979).
3. R.C.SCHLUR et E.E.VAN TAMELEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 464 (1975).
4. P.F.VLAD et N.D.UNGUR, *Synthésis*, 216 (1983) et références citées.
5. J.T.CARLOCK et M.P.MACK, *Tetrahedron Lett.*, 5153 (1978).
6. D.B.DENNEY, D.Z.DENNEY et J.J.GIGANTINO, *J. Org. Chem.*, **49**, 2831 (1984).
7. C.GERVAIS, D.ANKER, G.CARRET et H.PACHECO, *Tetrahedron*, **35**, 745 (1979).
8. CGL : colonne carbowax 20M à 10% (l=3m), température 110°.
9. E.B.PEDERSEN et J.P.JACOBSEN, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1477 (1979).
10. B.WOJCIK et H.ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4939 (1933).
11. M.G.J.BEETS et H.VAN ESSEN, *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, **76**, 1009 (1957).
12. Ces diols ont été synthétisés comme suit après acétylation du benzylnalonnate de diéthyle selon JACOBSON et coll.¹³ :



13. R.M.JACOBSON, R.A.RATHS et J.H.MAC DONALD III, *J. Org. Chem.*, **42**, 2545 (1977).

(Received in France 18 December 1984)