

Cathy Bacquet, Jacques Einhorn et Daniel Lelandais

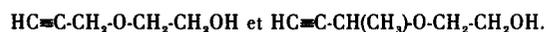
Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Pierre et Marie Curie, Bâtiment F, 4 place Jussieu,
75230 Paris Cedex, 05, France
Reçu le 25 Février 1979

Nous décrivons la synthèse de quelques dioxènes-1,4 connus ou nouveaux à partir des méthoxy-2 dioxannes-1,4 correspondants obtenus par voie électrochimique.

J. Heterocyclic Chem., 17, 831 (1980).

La famille des benzodioxannes a été très étudiée en raison de leurs propriétés pharmacologiques (1) et leurs homologues éthyléniques, les benzadioxènes viennent de faire l'objet de récents travaux (2). Pourtant il est curieux de constater que, malgré les applications intéressantes et variées (3) du premier terme-le paradioxène- en synthèse, la série des dioxènes eux-mêmes n'est encore que très imparfaitement et incomplètement connue.

L'analyse de la littérature ne révèle en effet que peu de procédés d'obtention de ces composés. Parmi ceux-ci nous retiendrons celui de Bottini et Maroski (4) qui indiquent l'obtention, en mélange avec trois autres isomères, des méthyl-2 dioxène-1,4 et diméthyl-2,3 dioxène-1,4 avec un rendement de 50% environ par rapport aux propargyl oxyéthanal correspondants, soient

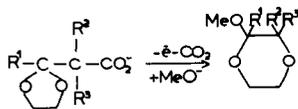


Il est aussi possible (5) de préparer de manière plus univoque, le méthyl-2 dioxène-1,4 à partir de l'allyloxyéthanol $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, mais avec un rendement global de l'ordre de 25%.

Nous présentons ici une méthode de synthèse assez générale que nous avons illustré par la préparation de dioxènes déjà connus et de quelques nouveaux dioxènes diversement substitués.

Cette méthode utilise comme produits de départ des méthoxy-2 dioxannes-1,4. Ces composés sont d'un accès facile par oxydation anodique de dioxolannes de β -céto carboxylates selon un schéma que nous décrivons récemment (6).

Figure 1



Ces composés sont soumis à une déméthoxylation thermique en présence de traces d'acide phosphorique et de pyridine. Les rendements en dioxènes sont toujours voisins de 90%. Les résultats sont donnés dans le tableau I.

En conclusion: la méthode originale décrite permet d'obtenir avec des rendements satisfaisants et de façon univoque des dioxènes-1,4 différemment substitués. L'étude de la réactivité de ces dioxènes ainsi que l'extension de cette réaction à d'autres composés que ceux décrits ci-dessus sont en cours. Il en est de même d'une analyse plus fine des résultats des spectrométries de résonance magnétique nucléaire et de masse.

PRODUIT DE DEPART	PRODUIT OBTENU	RDY%
		90
+		80
		80
+		85
		100
+ mélange d'isomères		

Tableau I

PARTIE EXPERIMENTALE

Les méthoxy-2 dioxannes-1,4 ont été préparés selon (6). Synthèse des dioxènes: mode opératoire général.

Le dioxanne de départ est mélangé avec 0,5% d'acide phosphorique à 85% et 1,2% de pyridine distillée sur potasse et conservée sur tamis moléculaire. On chauffe de façon à distiller l'alcool formé. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie en phase vapeur sur colonne SE30 de trois mètres de long. Quand tout le produit de départ a disparu on distille le résidu. Les spectres ir ont été effectués sur l'appareil Perkin-Elmer 457G. Les spectres rmn ont été pris sur un appareil Varian EM360 en solution dans le tétrachlorure de carbone (référence interne hexaméthylidisiloxane). Les spectres de masse ont été révélés sur un appareil AEI MS30.

Méthyl-2 dioxène-1,4 (4).

Ce composé a été préparé sur colonne SE30 de trois mètres de long à 110°; rmn: δ ppm 5,65 (s, 1H), 4,1 à 3,75 (m, 4H), 1,5 (s, 3H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 100 (17), 43 (100), 39 (4), 29 (6).

Anal. Calculé pour $C_9H_{10}O_2$: C, 59,98; H, 8,05. Trouvé: C, 60,22; H, 8,08.

Diméthyl-2,3 dioxène-1,4 (7).

Ce composé présente les caractéristiques suivantes: $E_{760} = 128^\circ$; ir: ν cm^{-1} 1705, 1205, 1070, 930; rmn: δ ppm 3,9 (s, 4H), 1,7 (s, 6H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 115 (2), 114 (26), 86 (3), 69 (3), 53 (1), 45 (3), 44 (5), 43 (100), 42 (3), 41 (2), 39 (3), 29 (2).

Anal. Calculé pour $C_8H_{10}O_2$: C, 63,14; H, 8,13. Trouvé: C, 63,21; H, 8,94.

Ethyl-2 méthyl-3 dioxène-1,4.

Ce composé présente les caractéristiques suivantes, $E_{760} = 150^\circ$; ir: ν cm^{-1} 1700, 1200, 1140, 1080, 900, 880; rmn: δ ppm 3,9 (s, 4H); 2,0 (q, 2H), 1,7 (s, 3H), 0,9 (t, 3H); spectre de masse: m/e (abondance relative): 129 (2), 128 (36), 113 (10), 69 (7), 67 (4), 58 (4), 57 (100), 56 (1), 54 (4), 53 (3), 45 (4), 44 (3), 43 (59), 42 (3), 41 (4), 40 (2), 39 (4), 29 (43).

Anal. Calculé pour $C_9H_{12}O_2$: C, 65,60; H, 9,44. Trouvé: C, 65,67; H, 9,49.

Dioxa-2,5 bicyclo[4.3.0]heptène-1 (6).

Ce composé présente les caractéristiques suivantes, $E_{15} = 75^\circ$; ir: ν cm^{-1} 1720, 1450, 1110, 1040, 870; rmn: δ ppm 4 (s, 4H), 2,3 (t, 4H), 2,1 à 1,6 (m, 2H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 127 (5), 126 (52), 125 (2), 99 (2), 98 (13), 71 (3), 70 (64), 68 (2), 57 (1), 55 (9), 53 (4), 44 (5), 43 (10), 42 (100), 41 (4), 40 (3), 39 (7), 29 (2).

Anal. Calculé pour $C_8H_{10}O_2$: C, 66,65; H, 8,56. Trouvé: C, 66,69; H, 8,58.

Pentaméthyl-2,5,5,6,6 dioxène-1,4.

Ce composé présente les caractéristiques suivantes, $E_{20} = 37-40^\circ$; ir: ν cm^{-1} 3080, 1685, 1170, 980; rmn: δ ppm 5,4 (m, 1H), 1,5 (m, 3H), 1,1 à 1 (4s, 12H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 157 (3), 156 (24),

100 (1), 99 (19), 85 (6), 84 (65), 83 (13), 74 (6), 70 (6), 69 (100), 67 (6), 59 (6), 58 (4), 57 (3), 56 (7), 55 (18), 54 (1), 53 (4), 51 (1), 43 (41), 42 (4), 41 (34), 40 (3), 39 (15).

Anal. Calculé pour $C_9H_{16}O_2$: C, 69,19; H, 10,32. Trouvé: C, 69,12; H, 10,38.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

(1) W. L. Nelson, J. E. Wennerstrom, D. C. Dyer et M. Engel, *J. Med. Chem.*, **20**, 880 (1977) et références citées.

(2) G. Farina et G. Zecchi, *J. Chem. Soc., Commun.*, 765 (1977); G. Coudert, G. Guillaumet et B. Loubinoux, *Tetrahedron Letters*, 1059 (1978).

(3a) R. U. Summerbell et L. N. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2364 (1935); (b) M. F. Shostakovskii, N. V. Kulnetsov et Y. Chenon, *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk.*, 1859 (1962); (c) R. U. Summerbell, G. M. Kalb, E. S. Graham et A. L. Alberd, *J. Org. Chem.*, **27**, 4461 (1962); (d) C. H. Krauch, S. Farid et D. Hess, *Chem. Ber.*, **99**, 1881 (1966); (e) S. Schatzmiller et R. Neidlein, *Ann. Chem.*, 910 (1977).

(4) A. Bottini et J. Maroski, *J. Org. Chem.*, **38**, 1455, (1973).

(5) R. Summerbell, D. Jerina et R. Guida, *ibid.*, **27**, 4433 (1962).

(6a) D. Lelandais, C. Bacquet et J. Einhorn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 194 (1978); (b) D. Lelandais, C. Bacquet et J. Einhorn, *Tetrahedron* à paraître.

(7) R. Creiger et R. Rucktzschel, *Chem. Ber.*, **103**, 50 (1970).
English Summary.

The synthesis of some 1,4-dioxenes from the corresponding 2-methoxy-1,4-dioxanes is described.