

SYNTHÈSE DU BENZO-1,4-DIOXANNE EN CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

B. HAMADA, M.SAFAR, O.KADDOUR, A.BOUKHERISSA

*Laboratoire de synthèse pétrochimique, Département de génie chimique,
Avenue de l'Indépendance, 35000 Boumerdes, Algérie*

(Soumis en janvier 1994, accepté en juin 1994)

RESUME

La synthèse du benzo-1,4-dioxanne par interaction du 1,2-dichloroéthane avec le pyrocatechol a lieu en présence de solvants polaires qui sont par fois très coûteux.

Dans ce travail, la réaction de synthèse a été améliorée du point de vue vitesse et rendement par l'utilisation de la catalyse par transfert de phase.

ABSTRACT

The synthesis of benzo-1,4-dioxane by reaction of the 1,2-dichloroethane with the pyrocatechol takes place in attendance of polar solvents that are sometimes very expensive. In this work, the same synthesis has been improved speed and output by phase transfert catalysis.

INTRODUCTION

Les composés de la série benzo-1,4-dioxanne sont largement utilisés dans la production de colorants, pesticides et d'autres substances aux propriétés techniques très intéressantes, notamment comme matières de base pour la synthèse de produits pharmaceutiques. Les composés comportant des substituants sur le noyau dioxanne sont très répandus. Par contre les dérivés substitués sur le noyau aromatique ne requièrent pas toute l'attention quoiqu'ils jouent un rôle important dans l'obtention de substances biologiquement actives.

Les résultats obtenus lors de l'étude du benzo-1,4-dioxanne et qui sont reportés dans la revue spécialisée[1], montrent que tous les travaux entrepris dans ce sens, étaient axés principalement sur la modification des effets biologiques des dérivés du benzo-1,4-dioxanne selon la nature des groupements fonctionnels introduits dans ces composés.

A cet effet, et tenant compte de la mobilité de l'atome de chlore dans le groupement chlorométhyle, la synthèse des chlorométhylbenzo-1,4-dioxannes s'avère être le moyen le plus favorable pour élaborer des structures analogues aux composés précités. Ainsi la résolution du problème mentionné comporte deux étapes: la synthèse du benzo-1,4-dioxanne et sa chlorométhylation.

Dans cette communication, l'attention sera accordée seulement au premier stade qui constitue l'objectif de notre étude.

METHODES D'OBTENTION DU BENZO-1,4-DIOXANNE

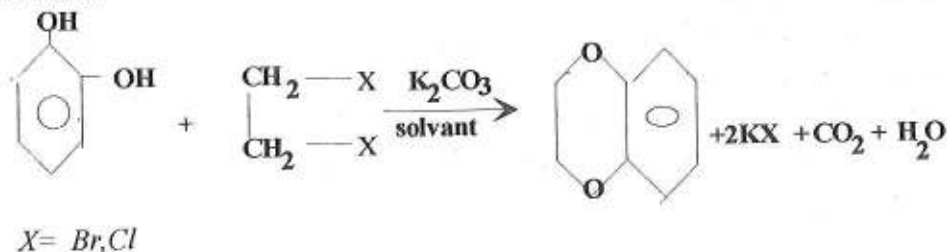
Actuellement certaines méthodes d'obtention du benzo-1,4-dioxanne sont dénuées de tout intérêt, non seulement à cause de la phase préliminaire de préparation, mais également à cause du faible rendement en composés clés [1,3,4]. Les autres ne permettent d'obtenir que 60 à 70 % du benzo-1,4-dioxanne dans l'éthylèneglycol et la glycérine [5,6]. Les procédés qui permettent d'obtenir le benzo-1,4-dioxanne avec un rendement élevé exigent une grande consommation en solvant coûteux tel que l'éthylèneglycol [7], le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide [8].

Parmi les études portant sur la synthèse des éthers cycliques à partir du pyrocathécol, la seule qui retient l'attention est celle effectuée par Bashall et Colbins [2], où on généralise l'application des catalyseurs de transfert de phase pour la synthèse du benzo-1,4-dioxanne.

Les auteurs de la communication [9] qui se rapporte à l'utilisation des catalyseurs de transfert de phase montrent que cet obstacle peut être éliminé, mais l'utilisation du 1,2-dibromoéthane coûteux diminue l'intérêt pratique du procédé.

Dans le présent travail nous avons remplacé l'utilisation du 1,2-dibromoéthane par le 1,2-dichloroéthane.

La réaction du pyrocathécol avec le dichloroéthane en solution alcaline a lieu selon le mécanisme S_N2 et le déroulement de ce type de réaction dépend beaucoup du solvant choisi.



Solvant: Glycérine, éthylènglycol, diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde.

L'addition de petites quantités de solvants aprotiques dipolaires accélère la réaction S_N2 . Dans le cas des réactions nucléophiles se déroulant en présence simultanée du cation et de l'anion en solution, il est impératif d'utiliser le solvant qui ne solvaterait que le cation, l'anion restant libre.

Les solvants qui répondent à ces exigences forment des dipôles dont l'extrémité positive est bloquée par les substituants ayant des effets stériques importants.

Les trois solvants aprotiques polaires qui sont les plus largement utilisés lors des synthèses au laboratoire sont: le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), et l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT).

L'utilisation des catalyseurs de transfert de phase provoque une accélération brusque du processus, ce qui permet de réduire encore la quantité utilisée de ces composés pour la synthèse des éthers phénoliques. Les sels d'ammonium quaternaires s'avèrent être les catalyseurs les plus avantageux, voir tableau 1.

Les sels d'ammonium quaternaires synthétiques symétriques (à deux centres) sont plus efficaces que ceux non symétriques. L'effet catalytique des sels d'ammonium quaternaires ou des composés de type éther couronne qui transforment des nucléophiles anioniques et des bases en solution organique est mis en évidence après étude du procédé de transfert de phase. L'explication de l'influence de la dimension du cation $(R_4N)^+$ et de sa nature est obtenue suite à l'analyse de l'équation suivante:

$$E = K \frac{q_1^* q_2}{D r^2}$$

E : Energie de séparation des deux charges.

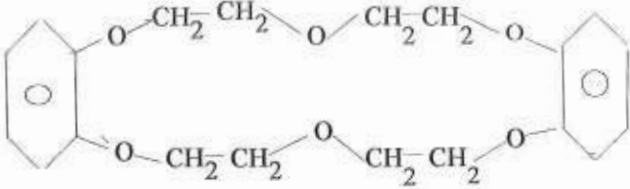
r : Distance interionique.

D : Constante diélectrique du milieu.

K : Coefficient.

On voit que la séparation des centres actifs "q" dans la paire ionique du tétra-alkylammonium est plus grande que dans la paire ionique du pyrocatecholate de sodium (ou potassium). C'est pourquoi le pyrocatecholate de tétra-alkylammonium possède une grande énergie et l'anion nucléophile a une capacité réactionnelle élevée, de ce fait les solvants ayant une grande constante diélectrique sont les plus efficaces.

Tableau 1
Influence de la nature des catalyseurs sur le rendement de la réaction

<i>CATALYSEURS</i>	<i>RENDEMENT (%)</i>
<i>Polyéthylèneglycol</i>	43
 <i>Dibenzo-18 couronne 6</i>	40
$\left[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \right] \text{CH}_3\text{SO}_4^-$	71
$\left[\overset{+}{\text{C}}_{16}\text{H}_{33}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\text{C}_{16}\text{H}_{33} \right] 2\text{Br}^-$	77
$\left[\overset{+}{\text{C}}_{15}\text{H}_{31}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \right] \text{Cl}^-$	76
$\left[\overset{+}{\text{C}}_{16}\text{H}_{33}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33} \right] 2\text{Br}^-$	89
<i>C 17 H 33 COONa</i>	48
<i>Sans Catalyseur (avec solvant)</i>	44

Il est évident que pour le processus réactionnel du pyrocatechol avec le 1,2-dichloroéthane en solution alcaline, l'insolubilité des corps réagissants est l'obstacle essentiel, cette difficulté est surmontée par l'utilisation des solvants révélant simultanément des propriétés hydrophiles et lipophiles : (Dioxanne, Acétone, Glycérine, Glycol etc.).

Les solvants aprotiques dipolaires (diméthylsulfoxyde, diméthyl-formamide et acétonitrile), en solvantant le cation, rendent l'anion relativement libre et par conséquent plus réactif, cependant il faut prendre en considération le fait que les solvants sont très onéreux, difficiles à purifier, à sécher, à conserver et à régénérer.

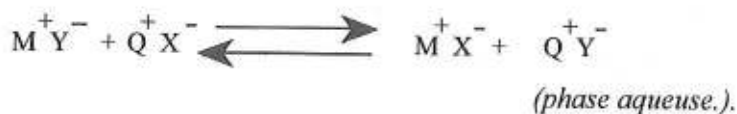
En résumant les avantages prédominant de la catalyse par transfert de phase, il faut relever l'augmentation de la vitesse et de la sélectivité de la réaction ainsi que l'absence de la nécessité d'utiliser des solvants coûteux.

MECANISME DE LA CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

Pour décrire le procédé de la catalyse par transfert de phase, on propose trois mécanismes [10]:

1. Le transfert de l'anion de la phase aqueuse à celle organique s'achève comme suit:

a). L'échange ionique :



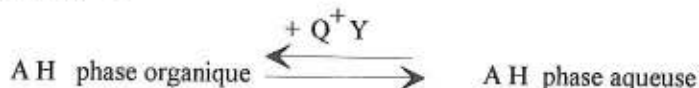
b). Diffusion à travers l'interface des phases.



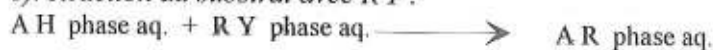
c) Interaction de l'ion Y^- avec le substrat en phase organique et la formation des produits de réaction

II. Mécanisme de solvation totale lié à :

a). Augmentation de la solubilité du substrat AH suite à l'introduction du catalyseur $Q^+ Y^-$



b). Réaction du substrat avec RY :



c). Transfert des produits de réaction vers la phase organique.

III. La réaction se passe à l'interface des phases. Dans ce cas deux versions sont possibles:

1° Version: La paire d'ions formée à l'interface se désorbe en phase organique et sa réaction avec le substrat organique se déroule en phase organique comme suit:

a). Absorption du catalyseur et du substrat à l'interface des phases.

b). Echange ionique et formation de la paire d'ions Q^+A^- à l'interface des phases.

c). Désorption de Q^+A^- vers la phase organique.



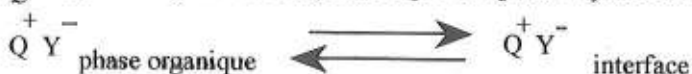
d). Réaction de la paire d'ions Q^+A^- dans la phase organique :



où RY corps réagissant soluble dans la phase organique.

e). Adsorption de Q^+Y^- à l'interface.

$Q^+ Y^-$ Transfert vers la phase aqueuse (fin du cycle catalytique).



2° version : D'après la deuxième version, la réaction se passe à l'interface des phases.

- Absorption du substrat AH à l'interface.

- Formation du complexe.

- Formation d'une paire d'ions Q^+A^- .

- Réaction de la paire d'ions absorbée avec RY dans la phase organique.

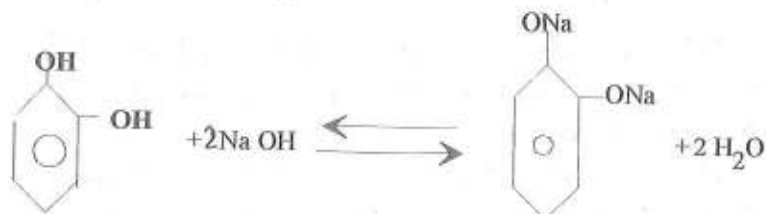


- Désorption des produits de réaction de l'interface des phases.

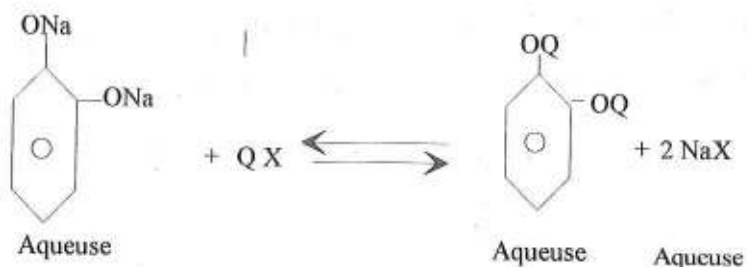


MECANISME DE LA REACTION DE SYNTHÈSE DU BENZO-1,4-DIOXANE EN CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

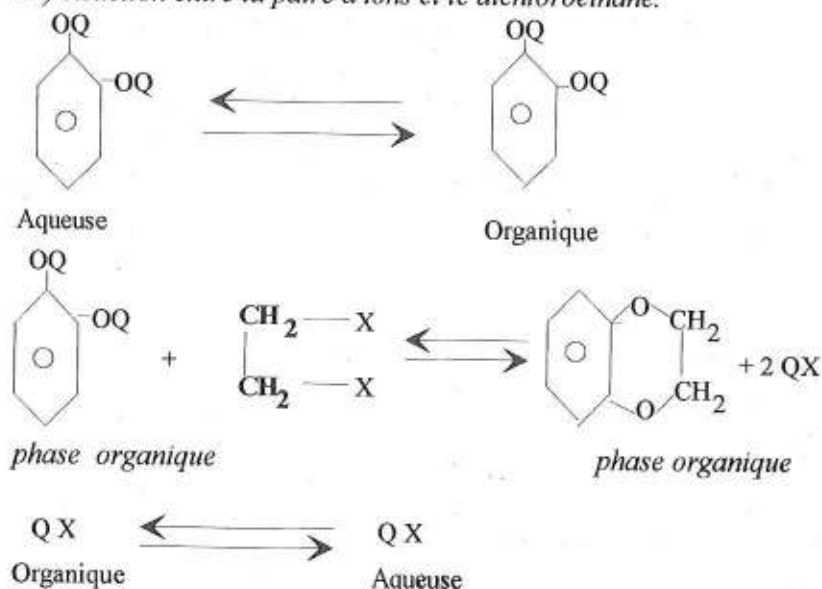
1°) Déprotonation du pyrocatechol.



2°) Formation d'une paire d'ions avec un ammonium quaternaire comme partenaire cationique à la place du cation sodium.



3°) Réaction entre la paire d'ions et le dichloroéthane.



En examinant les hypothèses formulées pour expliquer le processus de la catalyse par transfert de phase [11], on conclut qu'aucune de ces versions n'est universelle, et que selon chaque réaction, il faut choisir un catalyseur approprié.

SYNTHÈSE DES CATALYSEURS DE TRANSFERT DE PHASE.

Vu que les sels d'ammonium quaternaires sont recommandés pour les réactions d'obtention des éthers phénoliques, on a synthétisé une série de sels de nature déterminée par quaternation des amines tertiaires en vue de leur utilisation en tant que catalyseurs dans l'action du pyrocatechol sur le 1,2-dichloroéthane.

Pour déterminer les relations cinétiques de la réaction de quaternation, on a utilisé deux réactions modèles:

L'interaction du diméthylsulfate avec le triméthylamine et le tributylamine.



Les résultats de l'étude cinétique sont portés sur le tableau 2:

Tableau 2:
Influence de la nature du solvant sur la vitesse de la réaction de quaternation.

SOLVANTS	Constante Diélectrique à 25°C	Constante de vitesse K_1^2 à 25°C	Constante de vitesse $K_1'^2$ à 25°C	$K_1'^2 / K_1^2$
TOLUENE	2,4	5,63	2,26	1
ACETONE	20,7	39	19,6	8,7
ACETONITRILE	38	76,4	41	18,1
DIMETHYLSULFOXIDE	45	95,6	52,4	23,2

K^1 pour la réaction 1 et K_1^2 pour la réaction 2. On remarque que la polarité du milieu favorise la réaction de quaternation.

Parallèlement à cela, une série d'expériences a été menée afin de tester l'efficacité des sels d'ammonium quaternaires synthétisés en qualité de catalyseurs dans la réaction de synthèse du benzo-1,4-dioxanne. Les résultats trouvés sont portés sur le tableau 3:

Tableau 3

CATALYSEURS	Rendement %
$\left[\text{C}_2\text{H}_5 \right]_3\text{N}^+\text{CH}_3 \left[\text{O}^-\text{SO}_3\text{CH}_3 \right]$ (1)	45,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+ \left[\text{CH}_3 \right]_3 \left[\text{O}^-\text{SO}_3\text{CH}_3 \right]$ (2)	69,3
$\left[\text{C}_4\text{H}_9 \right]_3\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_5 \left[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \right]$ (3)	92,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{CH}_3^+ \left[\text{OSO}_3\text{CH}_3 \right]$ (4)	71,2
Sans catalyseur (avec solvant)	61,1

On remarquera que le rendement maximal est de 92,7 % avec le catalyseur (3) cependant une plus faible lipophilie de la molécule du catalyseur diminue son activité comme le montre le résultat obtenu avec le catalyseur (1).

MODE OPERATOIRE

Le benzo-1,4-dioxanne est obtenu en faisant réagir le dichloro-1,2-éthane avec le pyrocatechol en présence d'un catalyseur. On fait dissoudre 20gr de pyrocatechol dans une solution de soude. On verse goutte à goutte cette masse dans un ballon à

fond rond contenant 25ml de benzène, 25ml de dichloro-1,2-éthane et 1% du catalyseur (sel d'ammonium quaternaire). A une température de 90°C, on maintient une intense agitation pendant 5 à 6 heures.

A la fin de la réaction on procède à un traitement de la masse réactionnelle. Pour cela, on verse le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter contenant l'éther diéthylique où l'on récupère la phase organique, laquelle est distillée pour évaporer l'éther. Le produit final subit une purification par distillation sous vide (à une température de 100°C et une pression de 20mm Hg), et a été identifié par un détecteur de masse (N 5971A HP) couplé à un chromatographe en phase gazeuse.

REFERENCES

- 1 V.R. Dauksas, E.B. Udernaite, *Chimie dans la série du Benzo-1,4-Dioxanne*, J. Chimie des composés hétérocycliques, Riga 1975, N°9, p.1115-1171.
- 2 A.R. Bashall, I.E. Colbins, *A Convenient High yielding method for the methyl anion of catechols*. Tetrahedron letters. 1975, N°40, p.3489.
- 3 R. Elderfield, *composés hétérocycliques*, Edition IL, Moscou, 1960, T.6, p 52-65.
- 4 I. Nishino, A. Nishirino, H. Irori, K. Kinishi, *Azidydes deriveol from catechol*, Yaki Gosu Kogoco kyokai She 1959, 17, 166 C.A., 1959, V.53, p.11280.
- 5 A.E. Agronomov, Y.S. Chabarov, *Travaux de laboratoires en synthèse organique*, Edition MGU, Moscou, 1971, p.239.
- 6 F. Damacker, I. Bloemen, *Darstellung Von derivaten aus 1,2 ethylenedioxybenzols-2*. Mitt. Monatsh. Chim. 1961, 92, N°3.
- 7 *Patent 87286 Tchécoslovaquie*, Preforing cyclic and substituted alkyleneters from pyrocatechols or its derivatives and alkylendiholides, BILDO Z., VANASEK F. CA. 1960, Vol 54, N°9, p.8862.
- 8 H. Fujita, M. Yamasuita, *Ethylation of pyrocatechols*, J Pharm. Japan, 1974, V.94, N°9, p.1156-1159.
- 9 M.M. Liouchine, B. Hamada, Y.B. Pimanov, *Synthèse du benzo-1,4-dioxanne en présence des catalyseurs de transfert de phase*. J. chimie des composés hétérocycliques. Riga, 1983, N°10,
- 10 W.P. Weber, G.W. Gokel, *Phase transfer catalysis in organic synthesis* Springer-Verlag, N.Y. 1977.
- 11 E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow, "phase transfert catalysis", Third edition, V.C.H., Weinheim, 1993.