

CONTRIBUTION À LA SYNTHÈSE DES VINYLOXIRANES

A. BAKLOUTI, A. HEDHLI

*Laboratoire de chimie organique structurale, Département de chimie,
Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en juillet 1992, accepté en mai 1993)

RÉSUMÉ

Une étude comparative entre les trois principales méthodes de préparation d'époxydes α,β -insaturés est présentée. Nous avons montré, en particulier, qu'à partir des bromhydrines, la déshydrobromation en présence de catalyseur de transfert de phase permet de pratiquement doubler les rendements obtenus en phase homogène. Ces rendements restent supérieurs à ceux fournis par d'autres méthodes.





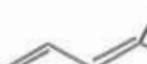



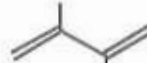
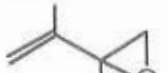



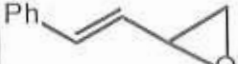
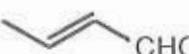
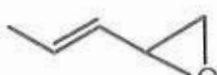
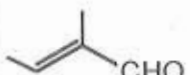
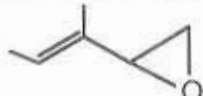
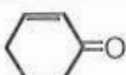

ABSTRACT

A comparative study between three main methods for the preparation of α,β -unsaturated epoxides is presented. We show, in particular, that from bromhydrines, the dehydrobromation in the presence of phase transfer catalyst enables to double the yields obtained in homogenous phase. These yields remain higher than those provided by other methods.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le cadre d'une étude sur la réactivité des époxydes α,β -insaturés, nous avons préparé la série des dix oxiranes rassemblés dans le tableau I. Les composés 1 à 4 sont obtenus à partir des diènes conjugués en passant par les bromhydrines (méthode A) [1,2], les oxiranes 5 et 6 sont préparés par oxydation directe des diènes par des peracides (méthode B) [3,4] alors que les composés 7 à 10 sont le résultat de la condensation d'un dérivé carbonylé sur le méthylure de diméthylsulfonium (méthode C) [5-10].

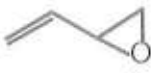



Tableau I : Vinyloxiranes préparés.

Substrat	Epoxyde	Méthode	Rdt(%)	Eb(°C/mmHg)
	 <u>1</u>	A	88 [*]	68/760
	 <u>2</u>	A	89 [*]	81/760
	 <u>3</u>	A	50 [*]	95/760
	 <u>4</u>	A	82 [*]	84/680
	 <u>5</u>	B	60	80/750
	 <u>6</u>	B	61	81/228
	 <u>7</u>	C	89	63/0,1
	 <u>8</u>	C	34	101/760
	 <u>9</u>	C	71	97/680
	 <u>10</u>	C	36	63/70

* Rendement par rapport au diène et non par rapport à la bromhydrine.

À partir des bromhydrines obtenues par action du NBS dans le DMSO humide [11] ou dans l'eau [2] sur les diènes conjugués, les rendements en époxydes se trouvent nettement améliorés par action d'une base en présence de catalyseur de transfert de phase comme le montre le tableau II.

Tableau II : Préparation des vinyloxiranes en milieu homogène et hétérogène (CTP.)

Epoxyde	Rdt(%)* en milieu homogène	Rdt(%)* en CTP
 <u>1</u>	48	88
 <u>2</u>	43	89
 <u>3</u>	-	50
 <u>4</u>	28	82

* Rendement par rapport au diène .

L'époxyde 3 dont le rendement est le plus faible par cette méthode (50 %) n'est obtenu qu'avec un rendement ne dépassant pas 38 % par action d'un peracide sur le diène conjugué correspondant [12] (méthode B).

Bien que nécessitant deux étapes, le passage par les bromhydrines suivi d'une déshydrobromation en présence de catalyseur de transfert de phase semble plus avantageux tant sur le plan du rendement que sur le plan du coût que l'oxydation directe des diènes conjugués. De plus, et comme le montrent les résultats relatifs à l'époxyde 2 (tableau I), la méthode A est régiosélective et ne fournit qu'un seul isomère alors que l'oxydation directe de l'isoprène fournit à côté de l'époxyde 2, l'autre isomère (le 3,4-époxy-2-méthylbut -1-ène) [13] .

Le recours à la méthode B est cependant incontournable dans le cas des époxydes 5 et 6 pour lesquels la préparation de la bromhydrine est difficile.

Les époxydes **7** - **10** ont été synthétisés par condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone α,β -insaturés sur le méthylure de diméthylsulfonium. Le recours à cette méthode a lieu à cause de la non-disponibilité du diène conjugué dans certains cas ou pour éviter l'obtention d'un mélange d'époxydes isomères dans d'autres cas.

C'est ainsi que l'époxyde **8** est obtenu seul en utilisant le procédé C alors que l'action d'un peracide sur le diène conjugué (le (*E*)-penta-1,3-diène) fournit un mélange d'époxyde **8** et de son isomère le (*E*)-3,4-époxy-pent-1-ène dans un rapport 1 : 2 [13].

À partir de la cyclohexénone conjuguée, l'action du méthylure de diméthylsulfonium fournit l'époxyde **10** seul, alors que l'action de l'isopropylure de diphenylsulfonium conduit exclusivement au produit cyclopropanique [14].

En conclusion, et étant donné l'augmentation très appréciable du rendement, l'utilisation d'un catalyseur de transfert de phase dans la préparation de vinyloxiranes à partir de bromhydrines α,β -insaturées mérite d'être généralisée à d'autres structures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres RMN ^1H sont enregistrés sur un appareil Jeol CHL 60. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (référence interne) en solution dans CCl_4 .

La spectrométrie de masse [m/z (A.R)] est réalisée sur un appareil Nermag R10-10 B (70 eV).

Les spectres IR [ν (cm^{-1})] sont enregistrés dans le CCl_4 au moyen d'un spectrophotomètre Perkin - Elmer 681.

La pureté des produits est contrôlée par chromatographie en phase vapeur (chromatographe Intersmat IGC 120 DFL, détecteur à ionisation de flamme, colonne SE 30).

L'iodure de triméthylsulfonium est préparé selon la méthode d'Emeléus et Heal [15].

I. Méthode A

1) Préparation des bromhydrines

a. Bromhydrine préparée dans l'eau : 1-bromobut-3-én-2-ol.

Dans un tricol équipé d'une réfrigération efficace, d'une ampoule à brome isobare et d'une agitation mécanique, on place 178 g de NBS (1 mole) et 300 ml d'eau. À ce mélange refroidi à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont ajoutés 90 ml de butadiène condensé à $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans 10 ml d'éther. Après une agitation de 3 heures à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, on laisse le mélange revenir à la température ambiante puis on le dilue dans l'eau glacée. Il est ensuite extrait à l'éther, lavé à l'eau bicarbonatée puis à l'eau. Après séchage sur MgSO_4 , le solvant est évaporé et l'huile obtenue est distillée sous pression réduite pour donner 132 g de bromhydrine .

Eb = $72\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}$

Rdt = 88%

b. Bromhydrines préparées dans le DMSO humide.

À une solution de diène (0,1 mole) dans le DMSO (50 ml) on ajoute 3,6 ml d'eau et on porte le mélange à environ $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le NBS (17,8 g) est additionné par pincée et sous atmosphère d'azote. À la fin de l'addition, le mélange est agité encore durant 1 heure puis dilué dans l'eau froide et traité comme précédemment. La bromhydrine ainsi obtenue est purifiée par distillation quand elle est stable ou utilisée telle qu'elle est dans l'étape suivante .

- 1-Bromo-2-méthylbut-3-én-2-ol : Rdt = 92 %
 - 2-Bromo-2-méthylpent-4-én-3-ol : Rdt = 85 %
 - (*thréo*, *E*)-2-Bromohex-4-én-3-ol : Rdt = 84 %
- Eb = $81\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}$.

2) Déshydrobromation des bromhydrines

Dans un erlenmeyer contenant une solution de soude (32 g) dans l'eau (32 ml pour 1 ; 74,5 ml pour 2 et 128 ml pour 3 et 4) et 4 g d'aliquat 336, sont ajoutés sous une agitation vigoureuse et à $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,2 mole de bromhydrine. À la fin de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 3 heures à $10\text{-}15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Après décantation, la phase organique est séchée sur K_2CO_3 puis distillée sur une petite quantité de K_2CO_3 (voir tableau I).

II. Méthode B : procédé général .

Le peracide est additionné par fraction et sous agitation à un

mélange de diène et de carbonate de sodium dans le chlorure de méthylène refroidi à 0 °C. Lorsque le peracide est entièrement consommé (test négatif au papier à l'amidon et l'iodure de potassium), la suspension est alors filtrée et lavée avec du chlorure de méthylène. Après séchage (K_2CO_3) et évaporation du solvant, on distille le résidu obtenu sur une petite quantité de K_2CO_3 (voir tableau I).

• 3,4-Epoxy-2,3-diméthylbut-1-ène 5

Le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène (6,56 g, 89 mmol) est oxydé par l'acide m-chloroperbenzoïque 55% (25g) dans CH_2Cl_2 (200 ml) contenant du carbonate de sodium (35g) pour donner 4,71 g de vinyl_oxirane 5 (tableau I).

• 3,4-Epoxycyclohex-1-ène 6

L'oxydation du cyclohexa-1,3-diène (6,4g , 80 mmol) par l'acide p-nitroperbenzoïque 80-90% (18,3g) dans CH_2Cl_2 (250 ml) contenant du carbonate de sodium (36g) fournit 4 ,70g d'époxyde 6 (tableau I).

III. Méthode C : procédé général .

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome isobare, d'une agitation mécanique, d'une arrivée d'azote sec et d'un thermomètre, on place sous azote 2,5 g d'hydrure de sodium et 40 ml de DMSO anhydre. Le mélange est chauffé à 65 °C sous agitation jusqu'à cessation d'effervescence (45 mn environ) puis, après retour à la température ambiante, il est dilué avec 40 ml de THF anhydre et refroidi à -15 °C dans un bain glace-sel.

L'iodure de triméthylsulfonium (11,25 g) dissous dans le DMSO anhydre (50 ml) est alors additionné durant une période de 3 mn. Après 1 mn d'agitation, le dérivé carbonylé (50 mmol) dissous dans 10 ml de THF anhydre est introduit à une vitesse telle que la température reste inférieure à -2 °C.

L'agitation est maintenue durant 15 mn dans le bain glace - sel puis 2 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est dilué dans 300 ml d'eau glacée et extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée (K_2CO_3) puis débarrassée de son solvant. La distillation sur une faible quantité de K_2CO_3 du résidu obtenu fournit l'époxyde α,β -insaturé (tableau I).

IV. Données spectrales des vinyloxiranes préparés

1 : 3,4-Epoxybut-1-ène

- IR : 2995 ; 1645 ; 980 ; 835 ; 815.
- RMN ^1H : 5,34 (m,3H,CH₂=CH) ; 3,30 (m,1H,3-H) ; 2,87 (dd,1H,4-H,J=4,0 Hz et J=5,0 Hz) ; 2,57(dd, 1H, 4'-H, J=2,6 Hz et J=5,0 Hz).

2 : 3,4-Epoxy-3-méthylbut-1-ène

- IR : 2990 ; 1645 ; 990 ; 920 ; 890.
- RMN ^1H : 5,75-5,15 (m,3H,CH₂=CH) ; 2,80 (s large,2H,4-H₂) ; 1,48 (s,3H, CH₃).
- S.M : 84(M⁺ ;0,63) ; 83([M-1] ;100,00) ; 69([M-CH₃] ; 20,58) ; 53(53,53) ; 43(64,32).

3 : 3,4-Epoxy-4-méthylbut-1-ène

- IR : 2990 ; 1640 ; 930 ; 860 ; 830.
- RMN ^1H : 5,50 (m,3H,CH₂=CH) ; 3,02(d,1H,3-H, J = 5,0 Hz) ; 1,30 (s,3H,4-CH₃) ; 1,20 (s,3H, CH₃-5).

4 : (E,Z)-4,5-Epoxyhex-2-ène

- IR : 2995 ; 1645 ; 945 ; 855 ; 820.
- RMN ^1H : 5,85 (dq,1H, 2-H, J = 15,0 Hz et J = 6,0Hz) ; 5,27 (dd,1H,3-H,J=7,0 Hz et J=16,1 Hz) ; 3,08 (dd, 1H, 4-H, J = 8,0Hz et J = 5,0Hz) ; 2,91 (m,1H, 5-H) ; 1,75(d,3H ,CH₃-1, J=6,0Hz) ; 1,20 (d,3H, CH₃-6, J = 5,0Hz).

5 : 3,4-Epoxy- 2,3-diméthylbut-1-ène

- IR : 2990 ; 1640 ; 940 ; 910 ; 860.
- RMN ^1H : 5,05 (s large,1H,syn-1-H) ; 4,90 (m,1H,anti-1-H) ; 2,63 (s large,2H, 4-H₂) ; 1,70 (s large, 3H,2-CH₃) ; 1,40 (s,3H,3-CH₃).
- S.M : 98(M⁺ ;2,17) ; 97([M-1] ; 21,66) ; 83([M-CH₃] ; 7,74) ; 67(37,64) ; 53(81,07) ; 43(100,00) ; 39(64,44).

6 : 3,4-Epoxy cyclohex-1-ène

- IR: 2910; 1640; 926; 860; 810
- RMN ^1H : 5,90 (m,2H,CH=CH); 3,43 (m,1H, 3-H);3,20 (m, 1H, 4-H) 2,40-1,50 (m, 4H, CH₂-CH₂).

7 : 3,4-Epoxy-1-phénylbut-1-ène

- IR : 3030; 2980; 1630; 1495; 960; 860; 820.
- RMN ^1H : 7,35 (m,5H,Ph); 6,77 (d,1H,1-H,J=15,8Hz); 5,83 (dd, 1H,2-H, J=8,0Hz etJ=16,0Hz); 3,43 (m, 1H, 3-H); 2,93 (dd,

1H,4-H, $J=3,8\text{Hz}$ et $J=5,3\text{Hz}$); 2,64 (dd, 1H, 4'-H, $J=2,3\text{Hz}$ et $J=5,3\text{Hz}$).

• SM: 146(M^+ ; 27,90); 144(66,30); 117(69,20); 115(100,00); 91(19,70); 77(8,80).

8 : (E)-4,5-Epoxy-pent-2-ène

• IR : 2980 ; 1650 ; 960 ; 910 ; 840.

• RMN ^1H : 5,93 (dq, 1H, 2-H, $J = 15,0\text{Hz}$ et $J = 6,0\text{Hz}$) ; 5,10 (dd large, 1H, 3-H, $J=7,5\text{ Hz}$ et $J=15,8\text{ Hz}$) ; 3,15 (m, 1H, 4-H) ; 2,80 (dd, 1H, 5-H, $J = 5,3\text{Hz}$ et $J = 3,8\text{Hz}$) ; 2,45 (dd, 1H, 5'-H, $J = 5,3\text{Hz}$ et $J=2,3\text{Hz}$); 1,75 (dd, 3H, CH_3 , $J=6,8\text{Hz}$ et $J = 1,5\text{Hz}$).

9 : (E)-4,5-Epoxy-3-méthylpent-2-ène

• IR : 2995 ; 1670 ; 940 ; 860 ; 830.

• RMN ^1H : 5,67 (q large, 1H, 2-H, $J = 7,0\text{Hz}$) ; 3,28 (dd, 1H, 4-H, $J=3,0\text{ Hz}$ et $J=3,5\text{ Hz}$) ; 2,71 (m, 2H, CH_2) ; 1,63 (d, 3H, CH_3 -1, $J = 7,0\text{Hz}$) ; 1,43 (s large, 3H, 3- CH_3).

• S.M : 98(M^+ ; 5,63) ; 97([M-1] ; 1,35) ; 83([M- CH_3] ; 36,37) ; 67(31,80); 55(46,46); 53(100,00); 43(28,85); 39(92,42).

10 : Cyclohex-2-ènespiro-2'-oxirane

• IR : 3000 ; 1645 ; 920 ; 870 ; 855.

• RMN ^1H : 6,06 (m, 1H, H-C=C-C-O) ; 5,23 (d large, 1H, C=CH-C-O, $J=10,0\text{ Hz}$) ; 2,75 (s, 2H, O- CH_2) ; 2,16-1,53 (m, 6H, $-(\text{CH}_2)_3-$).

• S.M : 110(M^+ ; 22,00) ; 81([M-CHO] ; 100,00) ; 79(51,00) ; 53(31,00); 41(24,00) ; 39(22,00).

REFERENCES

- 1 R.G. Kadesch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, 41.
- 2 P.M. Savu et A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 239.
- 3 J.K. Crandall, D.B. Banks, R.A. Colyer, R.J. Watkins et Arrington, *J. Org. Chem.*, **1968**, *33*, 423.
- 4 G.D. Annis, S.V. Ley, C.R. Self et R. Sivaramakrishnan, *J. Chem. Soc. Perkinl*, **1981**, 270.
- 5 E.J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1353.
- 6 D.V. Ende et A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, *n°6*, 457.
- 7 M. Ochiai et E. Fujta, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *21*, 4369.
- 8 A. Doucoure, B. Mauze et L. Miginiac, *J. Organometallic Chem.*, **1982**, *236*, 139.
- 9 A. Osuka et H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 5109.
- 10 J. Auge et S. David, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 4009.
- 11 D.R. Dalton et R.M. Davis, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, *n°11*, 1057.
- 12 D.R. Tueting, A.M. Echavarren et J.K. Stille, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 979.
- 13 R. Aumann, H. Ring, C. Krüger et R. Goddard, *Chem. Ber.*, **1979**, *112*, 3644.
- 14 E.J. Corey et M. Jautelat, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3912.
- 15 H.J. Emeléus et H.G. Heal, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 1126.