

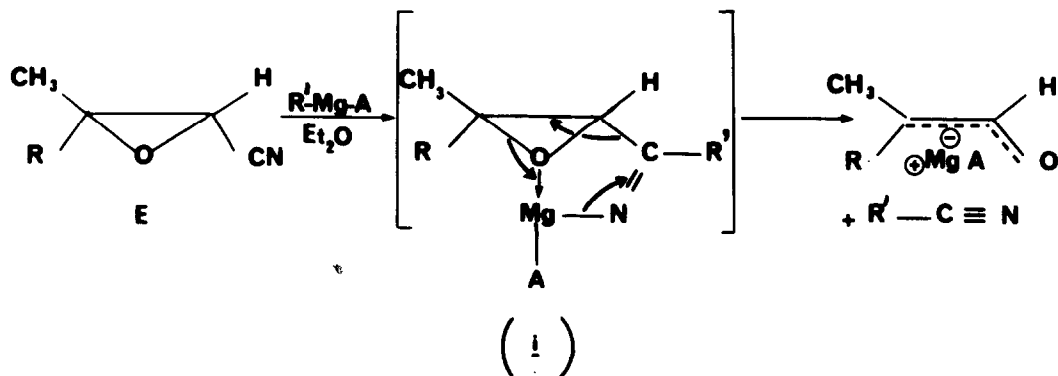
IMPORTANCE DU TETRAHYDROFURANNE (T.H.F.)
 POUR L'OBTENTION D'UNE NOUVELLE CLASSE D'EPOXYDES :
 LES EPOXYIMINES

Jean-Michel NORMANT et Jean CANTACUZENE

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure
 associé au C.N.R.S., 24 rue Lhomond - Paris Ve

(Received in France 29 May 1971; received in UK for publication 1 June 1971)

On a précédemment décrit (1) (2) la transformation d'époxyimines en aldéhyde et nitrile ("clivage de Darzens" (2)) par réaction avec les organomagnésiens en solution dans l'éther diéthylique Et₂O.



Cette destruction du squelette initial nécessite une coordinance O→Mg suffisamment énergétique pour permettre la transposition du sel d'époxyimine intermédiaire (i) postulé (2). Nous montrons ici la réalité de ce mécanisme, puisqu'il est possible de s'arrêter dans un premier temps au stade (i) puis, dans un deuxième temps, de transposer (i) en nitrile et aldéhyde.

Il est possible de distinguer deux types de facteurs qui interviennent expérimentalement (2) pour déterminer l'énergie de la coordinance O→Mg responsable de la réaction de clivage de l'époxyde fonctionnel : le caractère donneur de l'oxygène époxydique (H-C-O < CH₂-C-O < C₆H₅-C-O) d'une part, et le pouvoir accepteur du magnésium d'autre part (Br-Mg-Br > R'-Mg-Br > R'-Mg-R'). Mais, si vis à vis du magnésium de (i), le pouvoir donneur de l'oxygène époxydique est fortement concurrencé par un solvant qui, suffisamment basique, se coordonne sur Mg à la place de l'époxyde, on peut penser supprimer de cette façon la cause du clivage en aldéhyde et nitrile. Nous avons effectivement évité la réaction de clivage dans tous les cas en remplaçant l'éther

diéthylique, solvant habituellement utilisé, par le tétrahydrofuranne (T.H.F.), dont la réputation de coordination efficace sur Mg est déjà bien établie (3).

Nous avons donc, par un simple changement de solvant réactionnel, pu préparer dans de bonnes conditions des représentants d'une nouvelle classe d'époxydes, les époxyimines, dont deux exemples sont décrits ici (R = CH₃ et R = Ph).

La préparation des époxyimines, N, se fait donc dans le T.H.F.

- 0,05 mole de E₁ dans 50 ml de T.H.F., traitée par un équivalent de Ph-Mg-Br dans T.H.F. conduit après hydrolyse non acide ^{*}, à 0,045 mole de N₁ et cette époxyimine est purifiée par distillation (Eb_{0,5} = 75°) et par cristallisation (F = 37°) ; ses spectres dans CCl₄ sont caractéristiques, tant en R.M.N. (deux CH₃ non équivalents, H époxydique à δ = 3,58 ppm et H de NH à δ = 9,67 ppm du T.M.S.) que en IR (ν_{NH} = 3244 cm⁻¹ et ν_{C=N} = 1622 cm⁻¹)

- 0,025 mole de E₂ cis dans 50 ml de T.H.F. est traitée par un équivalent de Ph-Mg-Ph (car Ph-Mg-Br, plus acide, continue à provoquer le "clivage" même dans le T.H.F.) et on obtient 0,016 mole de N₂ cis que l'on purifie par cristallisation (F = 99°) et dont les spectres dans CCl₄ sont caractéristiques tant en RMN (H époxydique à δ = 3,92 ppm et H de NH à δ = 9,44 ppm du TMS) que en IR (ν_{NH} = 3253 cm⁻¹ et ν_{C=N} = 1625 cm⁻¹).

La transposition des sels magnésiens (i) d'époxyimine s'effectue dans Et₂O.

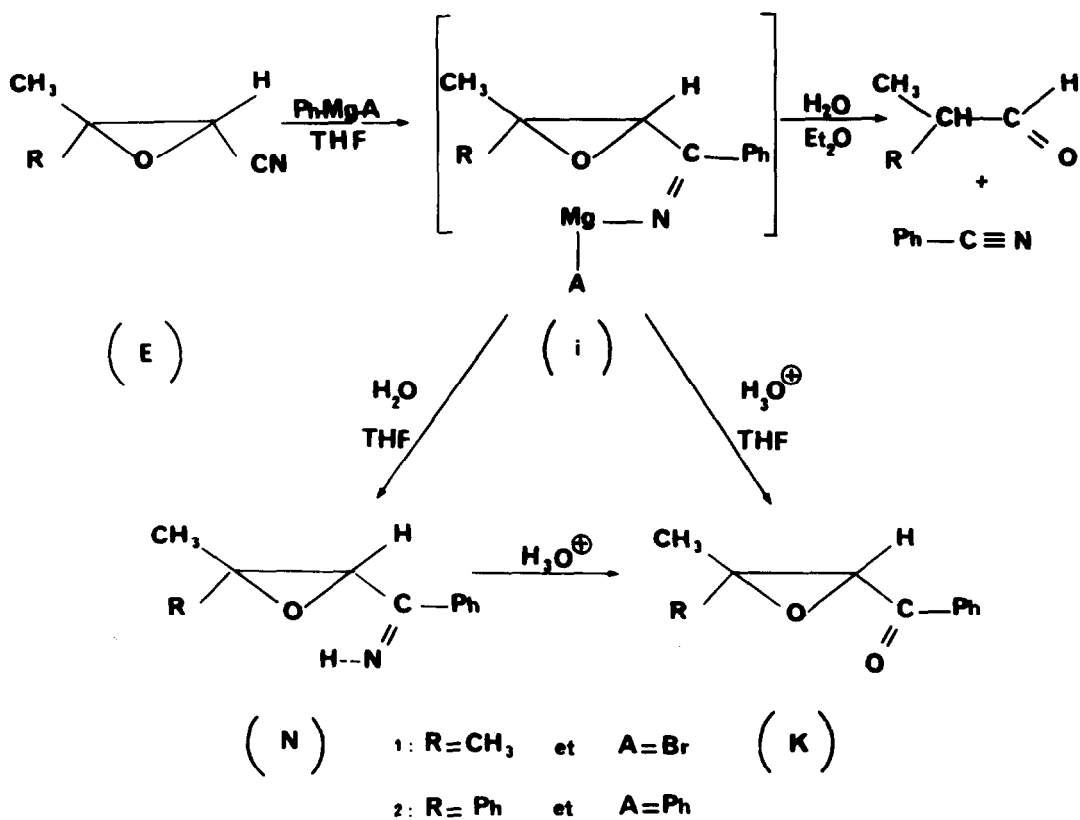
Le mode opératoire pour obtenir cette transposition du sel (i) dans les meilleures conditions dépend néanmoins du substrat époxyimine, N₁ ou N₂.

Dans le cas de l'époxyimine N₁, le H époxydique paraît franchement moins mobile que le proton de l'imine ; par action d'un équivalent de CH₃-Mg-Br sur 0,5 g de N₁ dissous dans l'éther on obtient un dégagement de méthane, instantané et quantitatif : on est alors en présence de l'iminate magnésien (i₁) ; sa transposition par clivage en isobutanol et benzonitrile (analyse et dosage par RMN et chromatovapeur) est très sensible à la température : pratiquement instantanée à + 25°C, très lente à 0°C, son temps de demi-réaction est de 40 mn environ à + 10°C.

Si l'on essaye d'obtenir l'iminate magnésien (i₂) dérivé de N₂, de la même façon, on échoue car le produit dominant obtenu par transposition est l'acétophénone Ph-CO-CH₃ dont le mécanisme de formation nous est encore inconnu. Ceci signifie que le sel (i₂) ne peut être obtenu à partir de N₂ par échange avec un magnésien car le H époxydique est ici plus mobile et concurrence vraisemblablement le proton de l'imine. Donc (i₂) se prépare par action de Ph₂Mg sur le nitrile E₂ dans le solvant T.H.F. et la transposition du sel s'obtient en changeant au moins partiellement de solvant : le T.H.F. est évaporé sous vide, on reprend à l'éther diéthylique et le chauffage dans ce nouveau solvant permet d'obtenir à 60% au moins la transposition souhaitée en aldéhyde hydratropique et benzonitrile.

L'ensemble de ces faits est représenté dans le tableau ci-dessous où le rôle du sel intermédiaire (i) est mis en évidence.

^{*} Les époxyimines N₁ et N₂ s'hydrolysent très facilement et quantitativement en époxycétones K₁ et K₂ dès qu'elles sont en présence d'acide (et d'eau).



REFERENCES

- (1) J. CANTACUZENE, D. RICARD, M. THEZE, *Tetrahedron Letters*, 1365, (1967)
- (2) J. CANTACUZENE et A. KERAMAT, *Bull. Soc. Chim. France*, 4540, (1968)
- (3) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. France*, 793, (1968).