

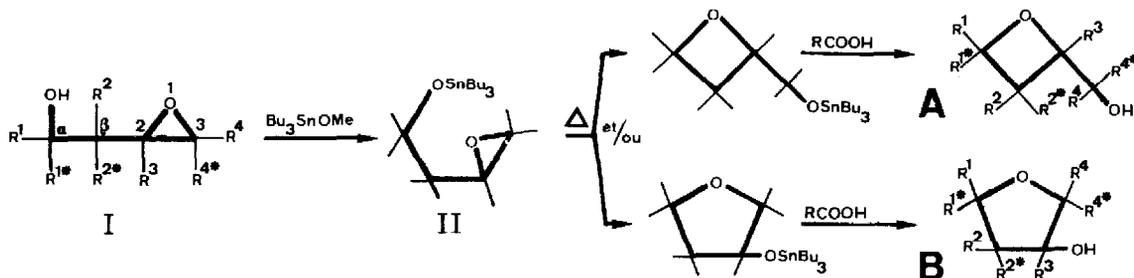
TRANSPOSITION D'OXIRANNES-ETHANOLS PAR L'INTERMEDIAIRE D'ALCOXYETAINS

J.-P. BATS et J. MOULINES*
Laboratoire de Chimie Appliquée

J.-C. POMMIER
Laboratoire de Chimie Organique
 Université de Bordeaux I - 33405 TALENCE, FRANCE.

(Received in France 18 March 1976; received in UK for publication 18 May 1976)

Par action du méthoxytributylétain, le méthanol étant éliminé au fur et à mesure de sa formation (1), les oxirannes-éthanol (I) sont transformés en alcoxyétains (II). Ceux-ci sont alors portés à des températures voisines de 200°. L'examen par RMN de prélèvements effectués toutes les demi-heures montre l'affaiblissement progressif des signaux dus aux protons oxiranniques. Ils deviennent inobservables au bout de 2 à 4 heures ; simultanément apparaissent de nouveaux signaux, en particulier au-delà de 3 ppm. Après un traitement à l'acide isophtalique destiné à provoquer la scission des liaisons Sn-O (2) on recueille par distillation soit l'oxétanne-2-méthanol (A) soit l'oxolannol-3 (B) ou encore un mélange de ces deux composés.



La distinction entre les alcools isomères (A) et (B) est faite d'après leurs spectres RMN en s'appuyant notamment sur : a) la différence de multiplicité du signal correspondant au proton hydroxylique — sauf dans les cas ($\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^{4*}\neq\text{H}$) et ($\text{R}^3\neq\text{H}$, R^4 et $\text{R}^{4*}\neq\text{H}$) — b) la valeur des déplacements chimiques des hydrogènes portés par les carbones contigus à l'oxygène du cycle ; elle est exceptionnellement élevée pour les oxétannes (3).

Il apparaît (v. tableau) que le résultat de la réaction dépend de la constitution de l'oxirane-éthanol (I). Ainsi, la présence de groupes alkyles en position "2" favorise la formation de l'oxétanne-2-méthanol, en position "3" celle de l'oxolannol-3. Ces observations suggèrent que le carbone sur lequel est dirigé l'attaque nucléophile de l'oxygène lié à l'étain porte dans l'état de transition une charge positive appréciable ; celle-ci est d'autant mieux stabilisée que le carbone est plus substitué. Le mécanisme reste bien entendu à préciser car on se rend compte en particulier que le degré de substitution du carbone "α" n'est pas sans influence.

R^1, R^{2*}	R^2, R^{2*}	R^3	R^4, R^{4*}	A %	B %	Rdt %	t° cycl.
Me, Me	H, H	H	H, H	100	0	84	200°
Me, Me	Me, Me	H	H, H	100	0	75	180°
Me, Me	H, H	Me	H, H	100	0	78	190°
Me, Me	Me, Me	Me	H, H	100	0	82	160°
Me, Me	Me, Me	Ph	H, H	100	0	70	180°
Me, Me	Me, Me	H	Me, H	30	70 ⁺	80	170°
Me, Me	Me, Me	H	Me, Me	0	100	78	180°
Me, Me	Me, Me	Et	Me, H	75	25 ⁺	75	190°
$\langle CH_2 \rangle_5$	H, H	H	H, H	100	0	85	200°
$\langle CH_2 \rangle_5$	Me, Me	H	H, H	100	0	80	170°
$\langle CH_2 \rangle_5$	H, H	Me	H, H	100	0	80	190°
i-Pr, H	H, H	H	H, H	100 ⁺	0	70	220°
Ph, H	H, H	H	H, H	100 ⁺	0	40 [§]	220°
H, H	H, H	H	H, H	20	80	55	210°
H, H	H, H	Me	H, H	55	45	60	220°
H, H	Me, Me	H	Me, H	0	100 ⁺	80	180°
H, H	Me, Me	H	Me, Me	0	100	75	190°

⁺ présence des stéréoisomères cis et trans § formation de styrène

A notre connaissance, la transposition des oxiranes-éthanol n'a été que rarement observée. Elle était provoquée soit par t-BuOK/t-BuOH (4) soit par NaOH/H₂O (5) bien qu'une tentative effectuée avec ce réactif sur l'oxirane-éthanol lui-même ($R^1=R^{1*}, R^2=R^{2*}, R^3=R^4, R^{4*}=H$) n'ait donné aucun résultat (6). La méthode que nous proposons se caractérise par des rendements élevés et par l'obtention d'un produit transposé souvent unique. Elle peut à cet égard trouver une application dans la préparation d'oxétanes fonctionnels (7).

Bibliographie

- 1) B. DELMOND, J.-C. POMMIER & J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, **35**, 91 (1972).
- 2) J. VALADE & M. PEREYRE, C.R. Acad. Sci., Paris, **254**, 3693 (1962).
- 3) R.F.M. WHITE & H. WILLIAMS, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, A.R. KATRITZKY, Ed., Academic Press, 1971, Vol. 4, p. 146.
- 4) H.B. HENBEST & B. NICHOLLS, *J. chem. Soc.*, **1959**, 221.
- 5) J.G. BUCHANAN & E.M. OAKES, *Carbohydr. Res.*, **1**, 242 (1965) ; P.W. AUSTIN, J.G. BUCHANAN & E.M. OAKES, *Chem. Commun.*, **1965**, 374, 472.
- 6) F.C. HARTMAN & R. BARKER, *J. org. Chem.*, **28**, 1004 (1963).
- 7) D. GRAVIER, Thèse 3^e cycle, n° 1242, Bordeaux 1975.