

TRANSPOSITION DES OXIRANES-ETHANOLS PAR L'INTERMEDIAIRE D'ALCOXYETAINS.

INFLUENCE DE LA CONFIGURATION DE L'OXIRANNE

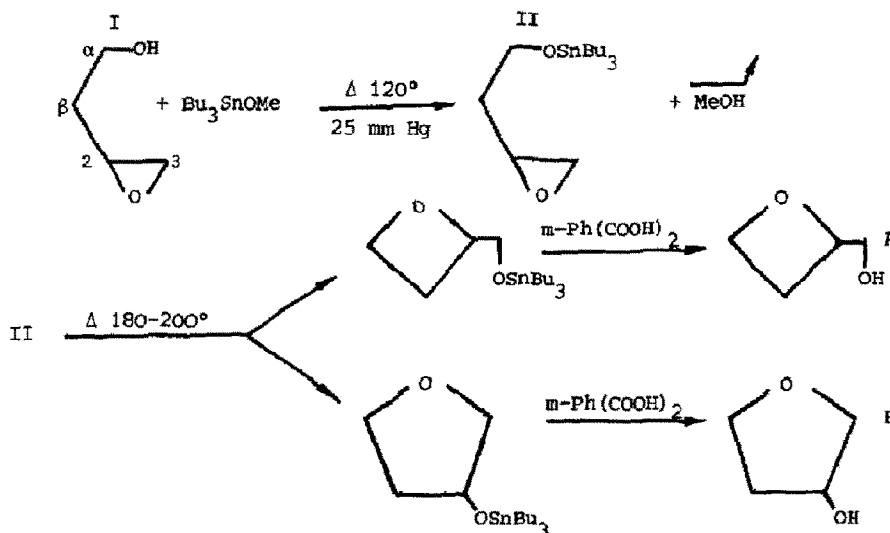
J.-P. BATS, J. MOULINES[†], P. PICARD et D. LECLERCQ.

Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Bordeaux I,

351, cours de la Libération, 33405 TALENCE CEDEX.

The transposition of oxirane-ethanols, through alkoxytin compounds, into oxetane-2-methanols and/or oxolan-3-ols (tetrahydrofuran-3-ols) is dependent upon the oxirane configuration. *Cis* configuration is more suitable for the formation of the smallest ring. Steric hindrance is not sufficient enough to explain the results.

La transposition des oxiranes-éthanol conduite selon la méthode (1) résumée dans le schéma ci-après :

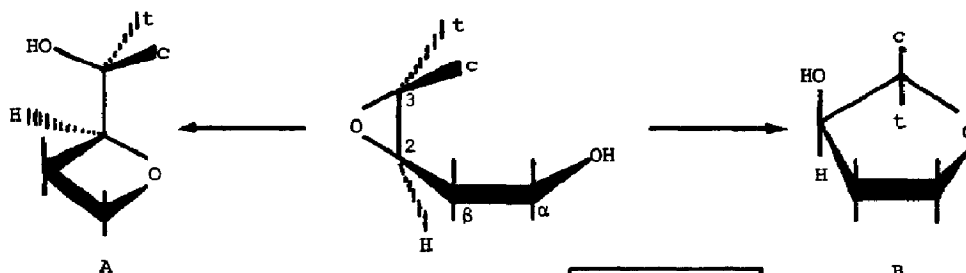


donne de manière univoque des oxétanes-2-méthanol et (ou) des oxolannols-3 avec de bons rendements (60-85%). Au contraire lorsque la transposition résulte d'un traitement alcalin de l'oxirane-éthanol en milieu aqueux (2) il se forme toujours en proportions parfois importantes le triol provenant de l'hydrolyse de l'oxirane.

La réaction implique l'ouverture de l'oxirane par attaque nucléophile intramoléculaire de l'oxygène lié à l'étain ; la direction de cette attaque, dont dépend l'obtention de l'un ou de l'autre alcool, est déterminée par plusieurs facteurs. A cet égard, nos premiers travaux ont montré l'influence du degré relatif de substitution des carbones "2" et "3" puisqu'il se forme majoritairement (sinon exclusivement) l'alcool transposé correspondant à l'attaque du carbone le plus substitué (3). Une nouvelle série d'expériences révèle l'importance d'un autre facteur: la configuration de l'oxirane.

Lorsque les carbones "2" et "3" sont tous deux tertiaires, le substituant en "3" se trouve par rapport à la chaîne hydroxylée en position soit *cis* ("c") soit *trans* ("t"). On constate alors (voir tableau) que pour un couple de stéréoisomères donné la plus forte proportion

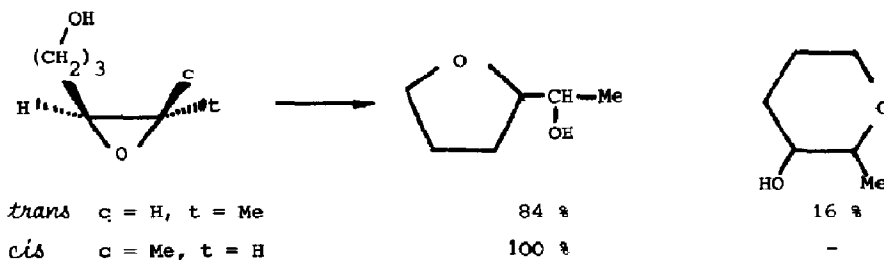
d'oxétanne-2-méthanol est toujours associée à la configuration *cis*.



	R_α	R_β	R_2	R_3		% A	% B
				t	c		
<u>1</u> <i>cis</i>	Me, Me	H, H	H	H	Me	100	-
<u>1</u> <i>trans</i>	Me, Me	H, H	H	Me	H	40	60
<u>2</u> <i>cis</i>	$-(CH_2)_5^-$	H, H	H	H	Me	100	-
<u>2</u> <i>trans</i>	$-(CH_2)_5^-$	H, H	H	Me	H	75	25
<u>3</u> <i>cis</i>	Me, Me	Me, Me	H	H	Me	100	-
<u>3</u> <i>trans</i>	Me, Me	Me, Me	H	Me	H	30	70
<u>4</u> <i>cis</i>	Me, H	H, H	H	H	Me	65	35
<u>4</u> <i>trans</i>	Me, H	H, H	H	Me	H	-	100
<u>5</u> <i>cis</i>	H, H	H, H	H	H	Me	~ 5	~ 95
<u>5</u> <i>trans</i>	H, H	H, H	H	Me	H	-	100

Les alcools transposés A et B ont été isolés (4) et distingués par RMN (5).

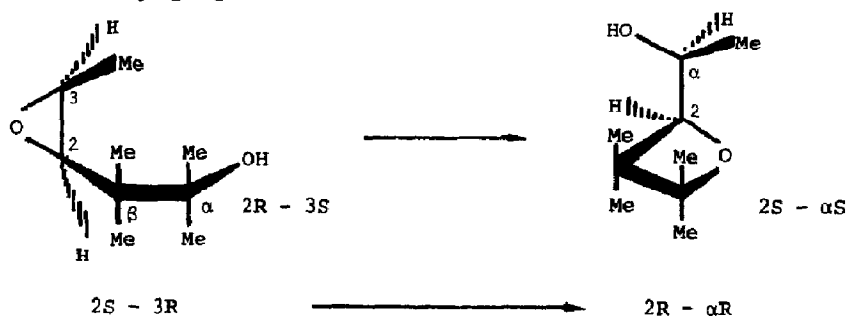
Ce résultat est à rapprocher de celui rapporté par COXON et HARTSHORN (6) qui en traitant le méthyl-3 oxiranne-propanol par l'éthérate de trifluorure de bore obtiennent à partir du *trans* un mélange d' α -méthyl-oxolanne-2-méthanol (84%) et de méthyl-2 oxolannol-3 (16%), à partir du *cis* uniquement de l'oxolannol.



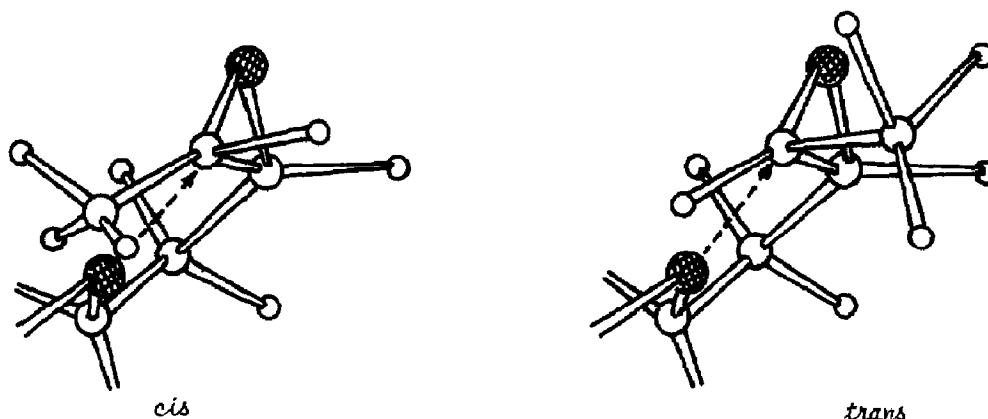
MASAMUNE et MURAI (7) par contre n'observent pas de différence notable dans la transposition en milieu basique (KOH, DMSO, H₂O) des α, α -diméthyl hexyl-3 oxirannes-éthanol ($R_\alpha = \text{Me, Me}$; $R_\beta = \text{H, H}$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H, C}_6\text{H}_{13}$) *cis* et *trans* qui conduisent tous deux à un alcool de structure oxétannique (en mélange avec le triol d'hydrolyse).

Mais c'est avec la carbocyclisation résultant de l'attaque intramoléculaire d'un carbanion stabilisé par un groupe nitrile sur un oxiranne que s'établit l'analogie la plus remarquable. En effet, LALLEMAND et ONANGA (8) ont montré, en prolongement des travaux de STORK (9), que la cyclisation d'alkyl-3 oxirannes-butanenitriles *cis* donne seulement des cyclobutanes, celle des isomères *trans* des mélanges de cyclobutanes et de cyclopentanes.

Par ailleurs la transposition des oxirannes-éthanol par l'intermédiaire d'alcoxyétains partage avec les réactions précitées la propriété de se produire avec une inversion de la configuration du carbone attaqué ; en effet l' $\alpha,\alpha,\beta,\beta,3$ -pentaméthyl-oxiranne-éthanol (2RS, 3SR) 3 *cis* (10) conduit uniquement à l' $\alpha,\alpha,3,3,4$ -pentaméthyl-oxétanne-2-méthanol (2RS, α RS) comme le prouve l'étude radiocristallographique de son dinitrobenzoate (11).



Une telle stéréochimie impose que le nucléophile attaque par l'arrière le carbone oxiranique ; si ce dernier est porteur d'un groupe alkyle *cis* son approche dorsale est, selon COXON et HARTSHORN (6), stériquement gênée. Il en résulte que la configuration *cis* de l'oxiranne est moins favorable à la formation du plus grand cycle.

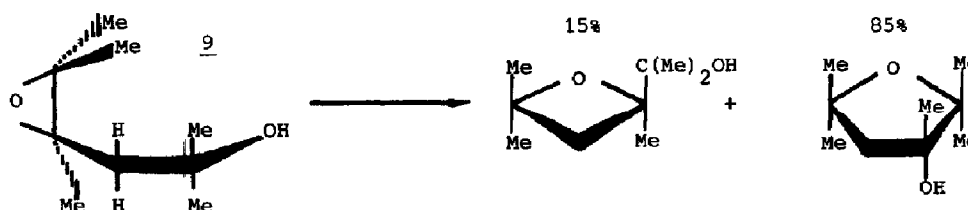


Cette interprétation paraît être étayée par l'évolution du pourcentage d'oxétanne-2-méthanol dans le passage de 5 *cis* à 4 *cis* puis à 1 *cis* ; l'accroissement de ce pourcentage va de pair avec l'augmentation du degré de substitution du carbone "α". L'encombrement grandissant du centre nucléophile pourrait amplifier la gêne stérique à l'approche du carbone "3" et défavoriser corrélativement la fermeture du cycle à cinq chaînons. Mais une évolution identique se retrouve dans la série 5 *trans*, 4 *trans*, 1 *trans* et, de façon encore plus surprenante, dans la

série des composés 6, 7 et 8, où le carbone "3" est dépourvu de substituant.

	R _α	R _β	R ₂	R ₃	% A	% B
<u>6</u>	H, H	H, H	H	H, H	20	80
<u>7</u>	Me, H	H, H	H	H, H	85	15
<u>8</u>	Me, Me	H, H	H	H, H	100	-

Enfin l' $\alpha,\alpha,2,3,3$ -pentaméthyl-oxirane-éthanol 9 dont la structure serait propice à la formation d'un cycle à quatre chaînons par suite de la présence d'un méthyle en relation *cis* avec la chaîne hydroxylée, se transpose majoritairement en pentaméthyl-2,2,3,5,5 oxolanol-3.



Il semble donc que l'influence de la configuration de l'oxirane sur l'orientation de l'attaque intramoléculaire ne soit pas d'origine entièrement stérique.

Nos résultats joints à ceux déjà connus font ressortir le caractère général de cette influence qui s'exerce dans le même sens que le nucléophile soit carboné (8) ou oxygéné et que la compétition s'établisse entre cycles à quatre et cinq chaînons ou entre cycles à cinq et six chaînons (6).

- (1) J.-P. BATS, J. MOULINES, J.-C. POMMIER, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 2249.
- (2) A. MURAI, M. ONO, T. MASAMUNE, *Chem. Comm.*, **1976**, 865.
A. MURAI, M. ONO, T. MASAMUNE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1977**, 1226.
- (3) J.-P. BATS, Thèse Doctorat ès Sciences, n° 645, Bordeaux 1979.
- (4) La séparation des mélanges en leurs constituants a été réalisée par CPV sur colonne Carbowax 20 M ou FFAP 10 %.
- (5) La distinction se fonde sur l'étude comparative des spectres RMN des alcools A et B eux-mêmes, de leurs trichloroacétylcarbammates et, en cas d'ambiguïté, des cétones correspondantes (oxydation chromique des alcools).
- (6) J.M. COXON, M.P. HARTSHORN, W.H. SWALLON, *Austral. J. Chem.*, **1973**, 2521.
- (7) T. MASAMUNE, M. ONO, S. SATO, A. MURAI, *Tetrahedron Letters*, **1978**, 371.
- (8) J.Y. LALLEMAND, M. ONANGA, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 585.
- (9) G. STORK, L.D. CAMA, D.R. COULSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1974**, **96**, 5268.
G. STORK, J.F. COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1974**, **96**, 5270.
- (10) A partir de l'alcool isomère 3 *trans* on obtient avec un rendement de 80% un mélange de pentaméthyl-2,4,4,5,5 oxolanol-3 (70%) et d' $\alpha,3,3,4,4$ -pentaméthyl-oxétanne-2-méthanol (30%) ; le spectre RMN de ce dernier est différent de celui de l'alcool oxétannique provenant de 3 *cis*, ceci en accord avec le fait que ces deux alcools sont diastéréoisomères.
- (11) M. HOSPITAL, F. LEROY, J.-P. BATS, J. MOULINES, *Cryst. Struc. Comm.*, **1978**, 309.

(Received in France 28 May 1980)