

OBTENTION D'UN OXIRANNE PAR ACTION DE L'OZONE
SUR UN VINYLSULFURE

Luc Morin, Daniel Barillier, Marie-Paule Strobel et Daniel Faquer*

Laboratoire de Structure et de Synthèse organique, ERA 391, Université 14032 CAEN France.

Abstract : Ozone reacts with one vinyl sulphide and gives an oxirane ; this fact confirms that oxirane is probably an intermediate in course of reactions of ozone with vinyl derivatives which give products containing unmodified hydrocarbon chains.

Dans deux publications précédentes ^{1,2}, nous avons étudié l'action de l'ozone sur des systèmes éthyléniques substitués par un hétéroatome et nous avons suggéré comme intermédiaire réactionnel un oxirane. Le présent travail réalisé sur le vinylsulfure 1 nous a permis d'isoler un composé de ce type comme produit principal de la réaction. En effet par action d'une mole d'ozone par mole de vinylsulfure, dans nos conditions habituelles ^{1,2} (-70°C, CH₂Cl₂, pyridine) le sulfure 1 conduit principalement à deux composés : la cétone 2 et l'alcool 3. Par contre, si l'on fait agir deux moles d'ozone par mole de vinylsulfure, on obtient alors le mélange des oxiranes stéréoisomères ³ 4 a et 4 b qui sont séparables par chromatographie sur gel de silice. Au cours de ces deux réactions on obtient également, comme composés minoritaires, le sulfoxyde 5 et la sulfone 6 qui correspondent à une oxydation du sulfure 1 et qui ont été caractérisés par synthèse directe : action de l'acide méthachloroperbenzoïque sur le composé 1. Par ailleurs nous avons pu vérifier que la thermolyse (170°C) de l'alcool 3 conduit uniquement à la cétone 2. De plus par action de l'ozone, toujours dans les mêmes conditions, sur l'alcool 3 préalablement purifié, on obtient un nouvel oxirane 7. Ces diverses réactions nous incitent à penser que par action de l'ozone sur le vinylsulfure 1 on obtient dans un premier temps l'oxirane 8 instable ⁴ qui selon le mode d'ouverture du cycle à trois éléments conduit soit à la cétone 2, soit à l'alcool 3. Par contre si l'action de l'ozone est poursuivie, cet intermédiaire instable 8 conduit à l'oxirane isolable 4 stabilisé par la présence du groupe sulfoxyde à la place du groupe sulfure. Cette hypothèse semble confirmée par l'obtention du composé 7 lors de l'action de l'ozone sur l'alcool 3.

Principales caractéristiques ⁵ RMN ¹H (CCl₄) ; RMN ¹³C (CDCl₃ sauf pour 7)

2 liquide ; ν_{CO} = 1700 cm⁻¹ (CDCl₃) ; Masse m/e (%) = 200 (69) ; 154 (100) ; RMN ¹³C

δ = 212,4 (CO) ; 14,6 (SCH₃) ; RMN ¹H δ = 1,0 s 1,17 s 1,2 s et 1,23 s (12 H) ; 1,63 s

(2 H) ; 2,0 m (2 H) ; 2,1 s (3 H) ; 3,67 m (1 H). - 3 liquide ; Masse m/e (%) = 200 (66) ;

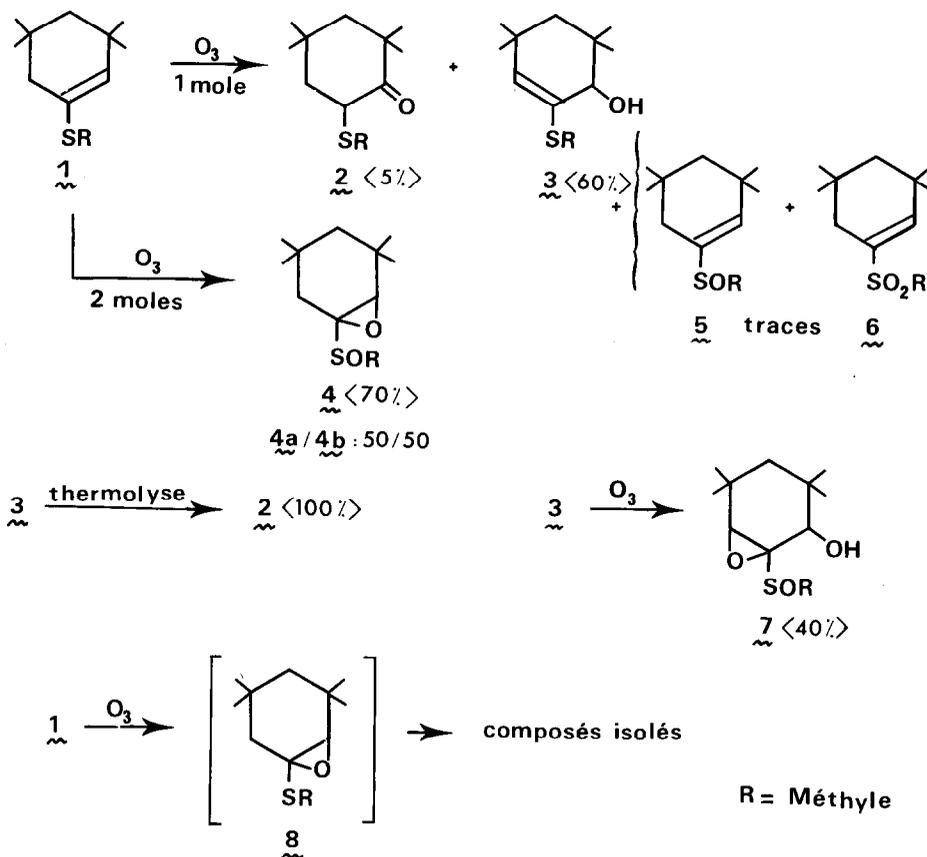
137 (100) ; RMN ¹³C δ = 133,8 et 132,2 (C sp²) ; 75,5 (C-OH) ; RMN ¹H δ = 0,9 s et

0,97 s (12 H) ; 1,43 m (2 H) ; 1,93 s (1 H) ; 2,17 s (3 H) ; 3,53 s (1 H) ; 5,17 s (1 H). -

4 a F = 96° ν_{SO} = 1071 cm⁻¹ (CCl₄) ; Masse m/e (%) = 216 (60) ; 69 (100) ; RMN ¹³C

δ = 72,5 C₁ ; 67,1 C₂ ; 46,6 (SOCH₃) ; RMN ¹H δ = 1,0 s 1,07 s et 1,17 s (12 H) ; 1,17 s (2 H) ;

1,55 d et 2,28 d (2 H) ; 2,5 s (3 H) ; 3,17 s (1 H). - 4 b F= 90-95° ; $\nu_{\text{SO}} = 1083 \text{ cm}^{-1}$ (CCl₄) Masse m/e (%) = 216 (20) ; 69 (100) ; RMN ¹³C $\delta = 74,3 \text{ C}_1$; 62,4 C₂ ; 46,6 (SOCH₃) ; RMN ¹H $\delta = 0,97 \text{ s}$ 1,0 s 1,1 s et 1,2 s (12 H) ; 1,57 s (2 H) ; 2,5 s (3 H) ; 3,33 s (1 H). - 7 F= 140-150° ; Masse m/e (%) = 232 (55) ; 123 (100) ; RMN ¹³C (DMSO) $\delta = 76,5$ et 74,2 (C de l'oxiranne) ; RMN ¹H $\delta = 1,0 \text{ s}$ 1,07 s et 1,20 s (14 H) ; 2,83 s (3H) 2,90 s (1 H) ; 3,30 s (1 H) ; 4,03 s (1 H).



Références et notes

- ¹ M.P. Strobel, L. Morin et D. Paquer, *Tetrahedron Letters* 21, 523 (1980).
- ² M.P. Strobel, L. Morin et D. Paquer, *Nouveau J. de Chimie* 4, 603 (1980).
- ³ Actuellement l'attribution des conformations et des configurations des composés 4a et 4b n'est pas possible.
- ⁴ D.F. Tavares et R.E. Estep, *Tetrahedron Letters* 1229 (1973). Ces auteurs isolent des oxirannes substitués par des groupes S-Ar et Ar à partir d'aldéhydes et ils mentionnent que leurs essais de synthèse d'oxiranne à partir de cétones ont échoué.
- ⁵ Les spectres de masse ont été réalisés par ionisation chimique ; nous remercions pour cette analyse M. Daniel Maume, laboratoire de M. Robba - Caen.