

EPOXYDATION EN MILIEU HETEROGENE SOLIDE-LIQUIDE : EFFET DES INTERACTIONS
A L'INTERFACE SUR LA STABILITE DE L'YLURE DE DIMETHYLSULFONIUM - CONSEQUENCES SUR LA
STEREOCHIMIE DE LA REACTION D'EPOXYDATION

Elisabeth Borredon, Michel Delmas*, Antoine Gaset

Laboratoire de Chimie des Agroressources, E.N.S.C.T., Institut National Polytechnique
118, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cédex

ABSTRACT

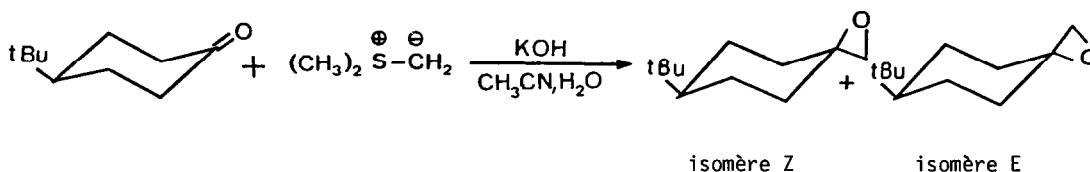
The use of solid-liquid heterogeneous system in a low hydrated organic medium during the epoxidation reaction of rigid cyclohexanones stabilizes the dimethylsulfonium ylide. The stereochemistry of the reaction is then modified and results to be different from the one obtained in an anhydrous homogeneous medium. However the ylide stability is not sufficient to lead to a cyclopropyl by-product with the α -ionone.

Depuis les travaux de Johnson¹ et de Corey², il est généralement admis que l'ylure de diméthylsulfonium (a) est instable en milieu organique homogène alors que l'ylure de diméthylsulfoxonium (b) est très stable. a : $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+ - \text{CH}_2^-$; b : $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{S}} - \text{CH}_2^-$.

Ceci a pour conséquence de modifier la stéréochimie de la réaction d'époxydation de cétones cycliques à conformations bloquées selon la nature de l'ylure utilisé.

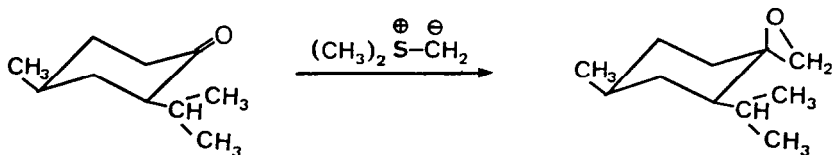
L'ylure de diméthylsulfonium réagit avec la fonction cétone de préférence en position axiale pour conduire essentiellement à l'isomère E²⁻⁶. A l'inverse, avec l'ylure de diméthylsulfoxonium on obtient exclusivement l'isomère Z après une attaque équatoriale sur la fonction carbonyle²⁻⁶.

Par ailleurs, nous avons montré que l'utilisation du bromure de triméthylsulfonium dans des conditions de transfert de phase solide-liquide en milieu organique faiblement hydraté conduit avec la t-butyl-4 cyclohexanone essentiellement à l'isomère Z de l'époxyde (1) ($\frac{Z}{E} = \frac{65}{35}$) (tableau 1)⁷.



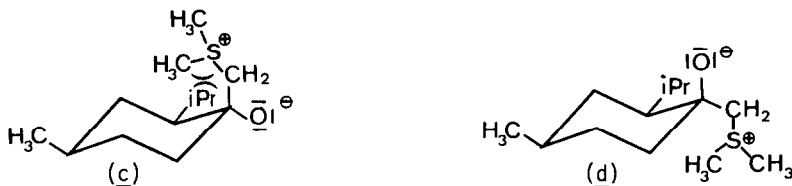
Cette attaque équatoriale préférentielle de l'ylure de diméthylsulfonium sur la fonction cétone fait que ce dernier présente dans ces conditions de synthèse une stabilité intermédiaire entre les deux ylures (a) et (b) utilisés en milieu homogène anhydre.

Les conclusions en terme de mécanisme réactionnel que ce résultat suggère sont confortées par le fait que la réaction est stéréosélective avec la menthone (isomère Z).



isomère Z

Cette stéréochimie est liée d'une part à la stabilité particulière de l'ylure de sulfonium obtenu en milieu hétérogène solide-liquide faiblement hydraté. D'autre part, les interactions stériques entre le groupement isopropyle et les groupements méthyles fixés sur le soufre après une entrée axiale de l'ylure (a) destabilisent la bêtaïne (c) au profit de la bêtaïne (d) beaucoup plus stable qui conduit à l'isomère Z.



Cette observation va dans le même sens que les travaux de Ballantine⁶ effectués en milieu homogène anhydre relatifs à la transformation en époxydes de dérivés du cholestane avec le méthylure de diméthylsulfonium. Il mentionne une modification sensible de la stéréochimie de la réaction favorable à l'isomère Z en présence d'un groupement en α de la fonction cétone sans atteindre toutefois une stéréosélectivité totale.

On peut penser également que par analogie aux résultats obtenus en milieu homogène⁸, la formation de la bêtaïne qui conduit à l'époxyde (3) est une réaction réversible et sous contrôle thermodynamique.

La compétition entre la réactivité de la fonction éthylénique et de la fonction carbonyle de l' α -ionone apporte ici une information complémentaire quant à l'origine des produits obtenus.

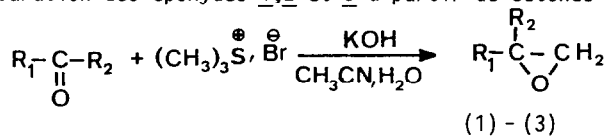
Ainsi, lorsque la réaction est effectuée en milieu homogène, les ylures instables réagissent sur la fonction cétone pour conduire à l'époxyde alors que les ylures stables conduisent à un dérivé du cyclopropane par addition sur la double liaison^{2,9,10}.

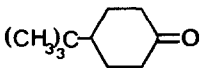
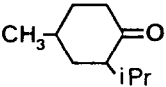
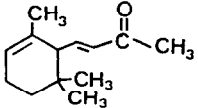
En milieu hétérogène solide-liquide faiblement hydraté, l' α -ionone est transformée uniquement en époxyde (3) (tableau 1). L'absence du dérivé du cyclopropane indique que l'ylure de diméthylsulfonium obtenu par transfert de phase solide-liquide a, vis-à-vis de ce substrat, un comportement analogue à celui d'un ylure instable. Les phénomènes d'interface solide-liquide ont donc des effets insuffisants sur la stabilité de l'ylure. Dans ce cas, la formation de la bêtaïne intermédiaire doit être une réaction irréversible et sous contrôle cinétique comme en milieu homogène.

En conclusion, la présence d'une phase solide dans ce procédé de synthèse est à l'origine, par son interaction avec l'ylure de sulfonium, d'une stéréochimie privilégiée.

La procédure typique pour la préparation de l'époxyde est la suivante : dans un réacteur de 100 ml équipé d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome, on introduit 30 ml d'acétonitrile, 4,71 g (0,03 mole) de bromure de triméthylsulfonium, 0,1 ml (0,005 mole) d'eau et 2,8 g (0,05 mole) d'hydroxyde de potassium en pastilles. L'agitation est maintenue pendant 5 minutes à 60°C. La cétone (0,02 mole) diluée dans 20 ml d'acétonitrile est ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel. A la fin de la réaction, la phase solide est filtrée et lavée avec 150 ml (3 x 50 ml) d'éther éthylique. La bromure de potassium sous forme solide est séparé par filtration de la phase organique. Après évaporation (évaporateur rotatif) des solvants organiques (acétonitrile, éther éthylique) l'époxyde est recueilli. Il peut-être purifié par distillation sous vide.

TABLEAU 1 : Préparation des époxydes 1,2 et 3 à partir de cétones cycliques



Cétone	Durée (heures)	Rendement ^a	Epoxyde n°
	3	99 % ^b (E = 35 % Z = 65 %)	(1)
	4	97 % ^c (Z = 99 %)	(2)
	2	82 % ^d	(3)

a) Le complément à 100 % correspond à la cétone qui n'a pas réagi. Le dosage a été effectué par chromatographie en phase gazeuse avec étalonnage interne.

b) RMN (60 MHz - CDC1₃) : $\delta_{\text{CH}_2 \text{ ax}}$ (ppm) : 2,57 - $\delta_{\text{CH}_2 \text{ eq}}$ (ppm) : 2,62

c) RMN (60 MHz - CDC1₃) : δ_{H_1} (ppm) : 2,5 ou 2,9 - δ_{H_2} (ppm) : 2,9 ou 2,5

d) RMN (60 MHz - CDC1₃) : δ_{CH_2} (ppm) : 5,4

REFERENCES

- 1 - Johnson, A.W ; Kruby, V.J. ; Williams, J.L. ; J. Amer. Chem. Soc., 86, 918 (1964).
- 2 - Corey, E.J. ; Chaykovsky, M. ; J. Amer. Chem. Soc., 87, 1345 (1965).
- 3 - Carlson, R.G. ; Behn, N.S. ; J. Org. Chem., 32, 1363 (1967).
- 4 - Cook, C.E. ; Corley, R.C. ; Wall, M.E. ; J. Org. Chem., 33, 2789 (1968).
- 5 - Cook, C.E. ; Corley, R.C. ; Wall, M.E. ; Tetrahedron Lett., 891 (1965).
- 6 - Ballantine, J.D. ; Sykes, P.J. ; J. Chem. Soc., Part C, 731 (1970).
- 7 - Bouda, H. ; Borredon, M.E. ; Delmas, M. ; Gaset, A. ; Synthetic Comm., sous presse.
- 8 - Trost, B.M. ; Bogdanowicz M.J. ; J. Amer. Chem. Soc., 93, 3773 (1971).
- 9 - Trost, B.M. ; Bogdanowicz, M.J. ; J. Amer. Chem. Soc., 95, 5307 (1973).

(Received in France 20 December 1986)