

TRANSFERT D'OXYGENE SUR LA DOUBLE LIAISON ETHYLENIQUE  
A PARTIR D'UN SEL D'OXAZIRIDIUM

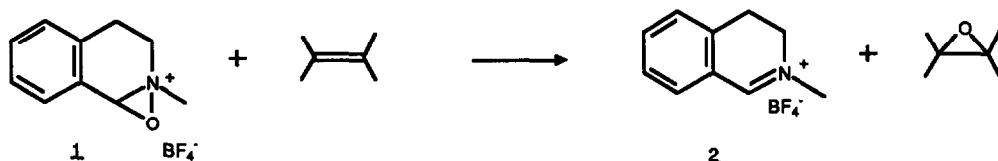
G. HANQUET, X. LUSINCHI, P. MILLIET

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S. 91198 Gif-sur-Yvette (France)

*Summary* : Some examples of transfer of oxygen from an oxaziridinium salt to ethylenic derivatives to give epoxides are described.

La préparation d'un nouveau sel d'oxaziridinium plus accessible que celui obtenu, pour la première fois, à l'occasion de réactions d'oxydations d'une énamine et d'un sel d'immonium stéroïdique<sup>1</sup> a permis de poursuivre l'étude de cette nouvelle fonction.









Dans la présente note sont décrites un certain nombre de réactions d'époxydation effectuées, à la température ambiante, avec le fluoroborate d'oxaziridinium **1**. Ce dernier a été préparé par méthylation de l'oxaziridine correspondante à l'aide du fluoroborate de tétraméthylxonium et peut être également obtenu en solution chlorométhylénique par



action de l'acide m-chloro ou p-nitroperbenzoïque sur le sel d'immonium **2**, en présence de 0,1 éq de carbonate acide de sodium<sup>2</sup>. Les résultats obtenus avec le sel d'oxaziridinium cristallisé sont rassemblés dans le Tableau I. Le fumarate de méthyle n'est pas époxydé à la température ambiante.

Le Tableau II fournit une première indication quant à la réactivité du sel d'oxaziridinium **1** comparée à celle de l'acide m-chloroperbenzoïque, peracide le plus couramment utilisé. Avec les stilbènes comme substrats, l'action du sel d'oxaziridinium est plus rapide et plus stéréosélective que celle du peracide<sup>3</sup>.

TABLEAU I

Substrat	Milieu	Temps <sup>a)</sup>	Epoxyde <sup>b</sup> , rendement <sup>c</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30mn	96% <sup>d</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1h00	89% <sup>e</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2h00	91%
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10mn	84%
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10mn	75% <sup>g</sup>
	CD <sub>3</sub> CN	5mn	(f)
	CD <sub>3</sub> CN	< 5mn	(f)
	CD <sub>3</sub> CN	20mn	(f)

a) Temps nécessaire pour consommer le sel d'oxaziridinium (contrôlé par libération d'iode à partir de IK) le taux de conversion est alors supérieur à 95% (contrôle par RMN). Conditions : substrat 1mM, réactif 1mM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5ml ; b) le milieu après réaction contient l'époxyde, le sel d'immonium 2 et éventuellement une trace du produit de départ. L'époxyde est identifié par comparaison avec un échantillon de référence préparé par époxydation du dérivé éthylénique correspondant à l'aide de l'acide m-chloroperbenzoïque ; c) isolé, après élimination du sel d'immonium par lavage à l'eau ; d) époxyde trans uniquement ; e) époxyde cis uniquement ; f) non isolé, effectué pour déterminer le temps de réaction évalué par RMN ; g) époxyde exo identique à un échantillon obtenu par action de l'acide m-chloroperbenzoïque.

TABLEAU II

	Taux de conversion après 1h <sup>a)</sup>	Sélectivité trans/cis <sup>c)</sup>
<u>1</u>	86%	3.21/1
AMCPB <sup>b)</sup>	50%	1/1

a) avec le stilbène cis par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $0,74 \text{ ML}^{-1}$ , référence interne ditertiobutyl cétone, rapports substrat/réactif/référence, 1/1,5/0,5) ; b) acide m-chloroperbenzoïque ; c) sur un mélange 1/1 de stilbènes cis et trans dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5mM de chaque substrat pour 1mM de réactif, élimination de 2 par lavage à l'eau, dosage RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .

L'action sur le trans-stilbène de l'acide m-chloroperbenzoïque seul et en présence du sel d'immonium 2 a été examinée. La réaction poursuivie jusqu'à disparition d'activité peroxydique<sup>4</sup> demande 30 h. dans le premier cas et 4 h. dans le second. Le transfert d'oxygène s'effectue donc dans le deuxième cas par l'intermédiaire du sel d'oxaziridinium qui se fait plus rapidement et réagit plus rapidement avec le stilbène que le peracide ne réagit avec ce dernier.

Les époxydations stéréospécifiques observées avec les stilbènes trans et cis sont en faveur d'un transfert de l'oxygène en une seule étape analogue à celui établi pour le transfert à partir d'un peracide. Cependant un fait pouvant donner lieu à une interprétation différente restait à expliquer.

Berti et coll. ont établi qu'en présence d'acide trichloroacétique l'époxyde résultant de l'action de l'acide perbenzoïque sur le stilbène trans se réarrangeait in situ pour une part en diphenylacétaldéhyde et pour une autre part conduisait à un monoester de glycol résultant de l'ouverture de l'époxyde par l'acide<sup>5</sup>. Avec le sel d'oxaziridinium en présence d'acide trifluoroacétique seul le réarrangement est quantitativement observé alors que l'action de l'acide sur l'époxyde conduit, conformément aux résultats de Berti et coll, au mélange des produits de réarrangement et d'ouverture. Ce résultat pouvait mettre en doute la formation préalable de l'époxyde, un autre intermédiaire (carbocation ou oxazolidinium) pouvant être envisagé, conduisant à l'époxyde ou au réarrangement en fonction de l'absence ou de la présence de l'acide. En fait en présence du sel d'immonium 2 l'ouverture de l'époxyde par l'acide n'est plus observée et le réarrangement s'effectue quantitativement. La nucléophilie de l'anion trifluoroacétate est très vraisemblablement diminuée par formation d'une paire d'ion peu réactive avec la fonction immonium<sup>6</sup>.

En conclusion ces résultats préliminaires établissent qu'un sel d'oxaziridinium est un réactif de transfert d'oxygène électrophile et stéréospécifique sur la double liaison

éthylénique, ce transfert s'effectuant vraisemblablement comme pour un peracide en une seule étape. Eventuellement le sel d'oxaziridinium peut être plus simplement utilisé comme intermédiaire, accélérant le transfert de l'oxygène du peracide sur le substrat.

#### Bibliographie et notes

1. P. Milliet, A. Picot, X. Lusinchi, Tetrahedron, 1981, 31, 4201.
2. G. Hanquet, X. Lusinchi, P. Milliet, Tetrahedron Letters, 1987, 28, 6061. Le sel d'oxaziridinium cristallisé préparé par action du réactif de Meerwein sur l'oxaziridine correspondante peut présenter une certaine acidité qui est éliminée par neutralisation avec de l'alumine basique. Le réactif acide peut être utilisé en présence de carbonate acide de sodium si l'époxydation est suffisamment rapide.
3. Le sel d'oxaziridinium 1 est plus réactif que les arylsulfonyl ou sulfamylloxaziridines décrites par A. Davis et coll. qui, à la température ambiante demandent un temps de réaction dépassant les 24h. F.A. Davis, N.F. Aboul-Malik, S.B. Awad, M.E. Harakal, Tetrahedron Letters, 1981, 22, 917. F.A. Davis, S. Chattopadhyay, Tetrahedron Letters, 1986, 27, 5079.
4. Suivie par la libération de  $I_2$  à partir de IK. Les réactions sont effectuées avec 1mM de substrat, de peracide et de sel d'immonium. La réaction en présence du sel d'immonium est amorcée par addition de 0,1mM de carbonate acide de sodium<sup>2</sup>. Le spectre de RMN du produit récupéré après élimination de l'acide et du sel d'immonium correspond à l'époxyde trans avec une trace de stilbène de départ.
5. G. Berti, F. Bottari, J. Org. Chem., 1960, 25, 1286.
6. Quelques cas de suppression de réactivité d'un anion par formation d'une paire d'ions ont été récemment décrits. S. Sankararaman, W.A. Haney, T.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 1987, 109, 7824. M. Lacoste, M.H. Desbois, D. Astruc, Nouv. J. Chem., 1987, 11, 561. A. Loupy, B. Tchoubar, Effets de sels en chimie organique et organométallique. Edit. Dund. (1988). Nous remercions le Dr. A. Loupy qui nous a aimablement communiqué ces références.

(Received in France 2 June 1988)