

EPOXYDATION EN MILIEU HETEROGENE SOLIDE-LIQUIDE FAIBLEMENT HYDRATE :
ETUDE DE LA REACTION AUTOUR DE LA STRUCTURE DU SEL DE SULFONIUM

M.E. BORREDON, M. DELMAS* et A. GASET

Laboratoire de Chimie des Agroressources, Ecole Nationale
Supérieure de Chimie, Institut National Polytechnique,
118 route de Narbonne, 31077 TOULOUSE Cédex - France

(Received in Belgium 5 January 1987)

Abstract - Epoxide formation by sulphur ylid insertion into aldehydes under heterogeneous conditions in the presence of small quantities of water is described. Trimethylsulphonium and S-methylthiolanium bromide and iodide have been studied. For all alkyl substituents the bromide gives better results than the iodide, this is interpreted in terms of the reaction mechanism. Under optimum conditions high yields of epoxides are obtained.

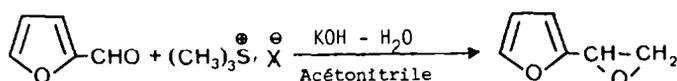
INTRODUCTION

Nous avons montré, il y a quelques années, que dans de très nombreuses réactions effectuées en milieu hétérogène solide-liquide, l'eau utilisée en faible quantité, rigoureusement quantifiée et localisée en l'absence de catalyseurs de transfert de phase, pouvait jouer un rôle analogue à ces derniers¹⁻⁴.

Cette technique originale dite de transfert de phase en milieu organique faiblement hydraté est d'une mise en oeuvre simple et économique tant au niveau des réactifs en présence que de la récupération des produits de la réaction. Certaines synthèses ont déjà été étudiées en terme de génie de la réaction, pour d'autres, comme pour le travail ici rapporté, il s'agit encore d'une phase d'optimisation et de généralisation.

Nous allons en effet discuter l'incidence de la nature du sel de sulfonium à travers la nature de l'anion halogénure et de celle des substituants alkylés du soufre, sur le cours de la réaction d'époxydation de dérivés carbonylés selon cette technique.

Pour ce faire le système modèle : furfural, halogénure de triméthylsulfonium :



à partir duquel cette réaction a été définie⁵ sera étudié dans un premier temps. Cette réaction sera ensuite complétée et généralisée avec différents sels de thiolanium.

RESULTATS ET DISCUSSION

1) Réactivité comparée de l'iodure et du bromure de triméthylsulfonium dans la synthèse du furyl-2 oxirane

L'utilisation d'un sel de triméthylsulfonium halogéné différent de l'iodure de triméthylsulfonium semble une voie intéressante compte tenu des informations relevées dans la littérature. Ainsi, la modification de la nature de l'halogène à une influence à la fois sur le rendement en époxyde⁶ et sur la vitesse de la réaction d'époxydation^{7,8}.

Les bonnes performances enregistrées avec le bromure de triméthylsulfonium (tableau 1) dans les conditions expérimentales optimales définies avec son homologue iodé⁹ montrent l'intérêt de ce sel pour cette synthèse : rendement en furyl-2 oxirane augmenté (93 %), produits secondaires réduits (7 %), durée de la réaction plus courte.

La substitution de l'iode par le brome semble donc faciliter la formation de l'ylure de sulfonium. Une telle hypothèse est à relier à la mobilité relative des hydrogènes des groupements méthyles selon que l'anion est soit l'iodure ou le bromure.

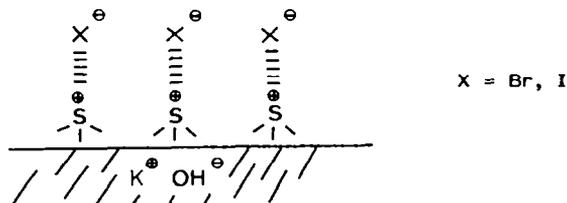
Tableau 1 : Comparaison entre l'effet de l'iodure et du bromure de triméthylsulfonium sur le rendement en furyl-2 oxirane.

Conditions : KOH/sel 3 ; 52°C ; H₂O : 0.01 mol ; furfural/sel = 1 ; furfural = 0.02 mol, solvant 40 ml.

Nature de l'halogène	Rendement en furyl-2 oxirane (%)	Produits secondaires (%)	Durée de la réaction
I ⁻	88	12	1
Br ⁻	93	7	0,75

Ce phénomène peut s'interpréter à partir de certaines informations relatives aux processus réactionnels quant à la localisation de la formation de l'ylure.

La première étape se déroulant à la surface de la base avec l'acétonitrile comme solvant, il est raisonnable de penser que la concentration des molécules de sels de sulfonium soit élevée pour que ces espèces ioniques très proches se retrouvent dans des conditions analogues à celles d'une micelle, en ce qui concerne la formation de paires d'ions associés.



Dans ces conditions on conçoit qu'une modification dans la nature de l'halogène entraîne une variation du caractère acide des hydrogènes des groupements méthyles. Ce qui se traduit avec le bromure de triméthylsulfonium à la fois par un rendement en furyl-2 oxirane plus élevé et par une accélération de la réaction d'époxydation.

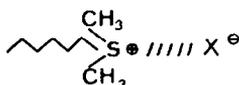
Une telle hypothèse est confortée par YANO et coll.¹⁰ qui ont mis en évidence par un processus d'échange isotopique en milieu basique (NaOD - D₂O) l'influence de la nature de l'halogène sur la vitesse d'échange des protons des groupements méthyles pour les sels de sulfonium à longues chaînes : $C_nH_{2n-1}S^+(CH_3)_2X^-$

Ces auteurs ont constaté que plus l'halogène est électronégatif, plus la vitesse d'échange est élevée.

Pour des groupements alkylés plus courts : $1 \leq n \leq 8$, quelle que soit la nature de l'halogène, l'acidité des protons des groupements méthyles reste inchangée.

Ces auteurs justifient cette différence de comportement entre ces deux types de sels de sulfonium par une structure différente de la paire d'ions S^+, X^- selon la longueur de leurs chaînes alkylées.

Pour une chaîne courte ($1 \leq n \leq 8$) les sels de sulfonium se présentent en milieu aqueux basique sous la forme de paires d'ions dissociés et libres. Par contre, les sels de sulfonium à longue chaîne ($8 \leq n \leq 12$) forment des micelles cationiques avec une forte association entre les espèces chargées :



permettant ainsi à l'halogène de jouer un rôle déterminant sur l'acidité des protons des groupements méthyles.

Ces résultats justifient notre hypothèse et portent en outre au crédit du procédé de transfert de phase solide-liquide en milieu faiblement hydraté, le rôle décisif joué par la base solide et donc tout ce qui caractérise sa structure.

A travers ce type d'action des espèces chargées $\text{S}^{\oplus}, \text{X}^{\ominus}$ et du rôle joué par l'halogène, les milieux micellaires comme le processus de transfert de phase solide-liquide semble favoriser la réactivité des sels de sulfonium en milieu basique.

2) Evolution de la concentration en furfural au cours du temps en fonction :

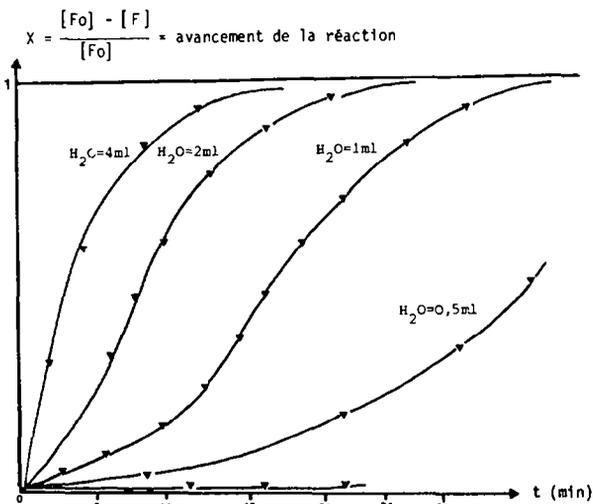
- de la quantité et de la granulométrie de l'hydroxyde de potassium
- du taux d'hydratation initial.

L'allure des courbes (figure 1) et les résultats du tableau 2 qui traduisent l'évolution de la réaction d'époxydation du furfural en présence du bromure de triméthylsulfonium, au cours du temps en faisant varier la granulométrie, la quantité d'hydroxyde de potassium et la quantité d'eau initialement introduite montrent que :

- le bromure de triméthylsulfonium favorise le déroulement de la réaction d'époxydation et ceci quel que soit l'état de la potasse utilisée (tableau 2) ;
- une augmentation de la quantité d'hydroxyde de potassium et / ou son utilisation sous forme de poudre accélère la réaction d'époxydation du furfural (tableau 2) ;
- une quantité d'eau minimale est nécessaire pour amorcer la réaction (figure 1) ;
- un taux d'hydratation initial du milieu réactionnel plus élevé réduit la durée de la réaction sans affecter la sélectivité en furyl-2 oxirane (figure 1).

Ceci confirme les informations enregistrées avec l'iodure de triméthylsulfonium⁹ à savoir que la formation de l'ylure et de la bêtaine (étape lente) se déroulent à la surface de la base et sont favorisées pour une quantité d'eau connue introduite initialement.

Figure 1. Influence de la quantité d'eau introduite initialement sur l'avancement de la réaction au cours du temps



Conditions expérimentales

- $V_{\text{solvant}} = 200 \text{ ml}$
- Température = 40°C
- $\frac{\text{KOH}}{\text{sel}} = 4$
- $\frac{\text{substrat}}{\text{sel}} = 1$
- furfural = $0,02 \text{ mole}$

$[F_0]$ = concentration en furfural au temps 0
 $[F]$ = concentration en furfural au temps t

Tableau 2. Influence de la quantité d'hydroxyde de potassium et de sa granulométrie sur la durée de la réaction principale ainsi que sur le rendement en furyl-2 oxirane

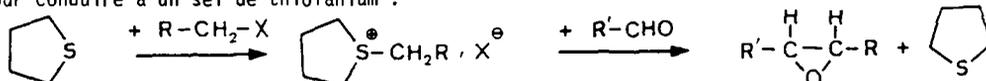
Granulométrie de la base	$\frac{\text{KOH}}{\text{sel}}$	Durée de la réaction (heure)	Rendement en furyl-2 oxirane *	Conditions expérimentales
Pastilles	6	1,0	93	- Temperature = 40°C
	4	1,6	92	- H ₂ O = 0,005 mole
	2	2,6	93	- Furfural = 1 sel
Poudre	1,50	0,75	93	- Furfural = 0,1 mole
	1,20	0,90	94	
	1,05	1,10	94	

* Le complément à 100 % correspond aux produits secondaires : alcool furfurylique et furyl-2 acrylonitrile.

- V_{solvant} = 200 ml

3) Utilisation des sels de thiolanium dans la réaction d'époxydation

Le tétrahydrothiophène peut, comme le diméthylsulfure être alkylé par un halogénure d'alkyle pour conduire à un sel de thiolanium :



Les hydrogènes du groupement méthylène exocyclique présentent une acidité supérieure aux hydrogènes cycliques^{11,12}. Ils devraient alors être les seuls concernés lors de l'attaque de l'agent basique pour former l'ylure. Les valeurs des rendements obtenus en furyl-2 oxirane à partir de l'iodure (71 %) et du bromure de S-méthylthiolanium (81 %) sont inférieurs à ceux mentionnés dans le tableau 1.

Les rendements plus élevés en furyl-2 oxirane enregistrés avec les sels de sulfonium trialkylés sont en partie liés à la différence d'acidité des protons du groupement méthyle entre les deux types de sels.

En effet, Doering¹¹, Barbarella¹², Hoffer¹³ ont montré par un échange isotopique en milieu basique (NaOD, D₂O) que les protons du sel de triméthylsulfonium sont échangés avec une vitesse plus grande que ceux du groupement méthyle fixé sur l'atome de soufre du cycle du thiophène.

La formation du méthylure de diméthylsulfonium plus facile et plus rapide que celle du méthylure de thiolanium se traduit logiquement par un rendement en furyl-2 oxirane plus élevé.

De plus, la présence de plusieurs produits deutérés obtenus à partir de l'halogénure de S-méthylthiolanium^{12,13} souligne une acidité quasi-comparable entre les protons du groupement méthyle et ceux fixés sur les carbones en α de l'atome de soufre.

Les nouvelles espèces anioniques hypothétiques formées après arrachement d'un proton du cycle du thiophène autre que l'ylure classique seront susceptibles de participer aux différentes réactions de condensation et de dégradation du cycle thiophénique. Nous avons pu effectivement mettre en évidence la présence de nombreux produits secondaires par chromatographie en phase gazeuse mais en faibles quantités (< 5 %).

Certes, les sels de thiolanium s'avèrent être à travers cette première approche moins bien adaptés que les sels de triméthylsulfonium mais ils présentent par contre l'avantage de permettre l'introduction sur le cycle de l'oxirane, d'un deuxième substituant en position 2.

L'intérêt d'une telle démarche est d'autant plus important que ce type de sel a été, à ce jour, très peu utilisé dans les méthodes classiques d'époxydation de dérivés carbonylés^{14,15}.

De plus, l'ensemble de ces résultats nous a encouragé à retenir le bromure comme halogène pour réaliser l'étude relative à la réactivité des différents sels de thiolanium.

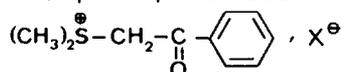
3a) Utilisation de sels de benzylthiolanium fonctionnalisés

Les résultats obtenus lors de la condensation entre les sels de benzylthiolanium et le furfural sont rapportés dans le tableau 3. Ils font état de rendements élevés en époxydes furanniques, disubstitués à l'exception du cas relatif au bromure de S-phénylthiolanium.

Ils ont été obtenus dans des conditions de transfert de phase solide-liquide en milieu faiblement hydraté moyennant quelques modifications du protocole opératoire soit :

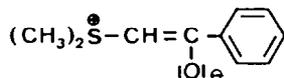
- une température de 0°C,
- un délai de prétraitement correspondant à la formation de l'ylure de deux minutes, exigée par la forte sensibilité de ce type de sel et des ylures formés à l'égard de ces deux paramètres dans ces conditions expérimentales. A ce propos Beny et coll.¹⁵ utilisant la catalyse par transfert de phase liquide-liquide ont constaté également une dégradation rapide des sels de thiolanium allyliques et de meilleurs rendements en époxydes si l'ylure est généré en présence de l'aldéhyde.

Toutefois, malgré certaines précautions opératoires, le bromure de S-phénylthiolanium demeure totalement inactif vis-à-vis du furfural, ce qui favorise par conséquent la réaction de Cannizzaro. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où son homologue :



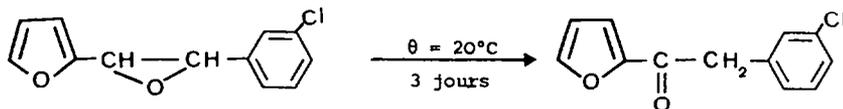
est décrit dans la littérature comme étant totalement inactif vis-à-vis des aldéhydes même très activés¹⁶.

Le comportement de ce type de sel vis-à-vis des aldéhydes est sans doute lié à la trop grande stabilité de l'ylure correspondant. En effet l'ylure a pu être isolé sous une forme cristalline et son étude par RMN a révélé le caractère énoïl très marqué de sa structure¹⁷ :



Par ailleurs, les techniques d'analyse appliquées à l'élucidation structurale des époxydes synthétisés et rapportées en partie expérimentale montrent que la réaction d'époxydation est stéréospécifique. En effet, à partir des différents sels de S-benzylthiolanium, seul l'isomère trans de l'époxyde est obtenu. Ce résultat conforme aux observations de Gosselck¹⁴ dans des réactions analogues en milieu homogène anhydre s'explique aisément si l'on considère que l'évolution de la bêtaïne intermédiaire se fait dans ce cas sous contrôle thermodynamique¹⁸. En effet, la conformation la plus favorable où les interactions stériques sont minimisées conduit à l'isomère trans.

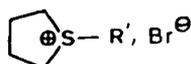
Il faut également noter que les époxydes benzofuranniques synthétisés sont incolores et stables à l'exception du m-chlorophényl-1 furyl-2 oxirane qui conduit par une réaction d'isomérisation à la furyl(m-chlorobenzyl)-cétone :

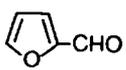
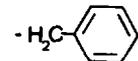
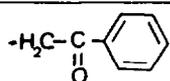
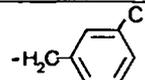
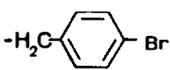
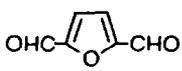
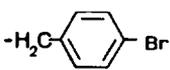
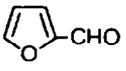
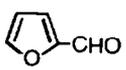
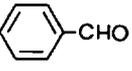
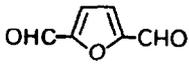
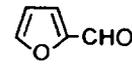


Un réarrangement analogue d'époxydes en α -chloré en cétones a par ailleurs déjà été observé¹⁹.

A l'opposé, la stabilité du p-bromobenzyl-1 furyl-2 oxirane est sans doute liée à la position de l'halogène en para sur le cycle benzénique dont les effets électroniques défavorisent l'ouverture de l'époxyde.

Tableau 3. Résultats des essais effectués avec divers sels de thiolanium :



Aldehydes	R'	Nature de la base	Epoxyde.RE.* Δ isomère (%)	Produits secondaires
		KOH	1b 98 trans	0
			- 0 -	98 Δ
			1c 95 trans	0
			1d 98 trans	0
			2d 96 ⁺ trans	4
	- CH ₂ CH ₃	KOH	1e 67 $\frac{\text{cis}}{\text{trans}} = 1,22$	33
	- CH ₂ - COO-Et	K ₂ CO ₃	1f 79 trans	0
			3f 90 trans	0
			2f 88 ⁺ trans	0
			$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CH} - \text{COO-Et} \end{matrix}$	1g 27 trans

* RE : Rendement en époxyde déterminé par chromatographie en phase gazeuse avec un étalon interne.

Δ : Le complément à 100 % correspond aux produits secondaires et à l'aldehyde qui n'a pas réagi.

+ : Rendement en diépoxyde

3b) Utilisation d'autres sels de thiolanium

La transposition directe des conditions optimales de synthèse du furyl-2 oxirane à la condensation entre le furfural et le sel d'éthylthiolanium conduit avec un assez bon rendement à l'époxyde correspondant (tableau 3).

La différence essentielle entre ce type de sel et les sels de benzylthiolanium est la présence dans ce cas d'une proportion notable d'isomère cis (trans/cis = 1,22). Ces proportions ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse, puis confirmées par RMN du proton et de l'oxygène 17. Ce résultat s'explique surtout par des contraintes stériques moindres au niveau de la bêtaïne intermédiaire, liées au remplacement du groupement phényle par un méthyle.

Par contre, l'usage de la potasse s'est révélé totalement inadapté à la synthèse d'époxy-esters obtenus exclusivement à ce jour par la réaction de Darzens (tableau 3).

Cette méthode présente l'inconvénient de ne pas être stéréospécifique. L'utilisation du carbonate de potassium à la place de l'hydroxyde de potassium nous a permis de résoudre simultanément ces deux problèmes. Nous avons ainsi réalisé pour la première fois une synthèse stéréospécifique d'époxyesters en obtenant l'isomère trans seul.

Ce résultat est à porter au crédit de notre méthode de synthèse d'autant plus que l'ylure de sulfonium : $(\text{CH}_3)_2 \text{S}^+ \text{CH}(\text{O}) \text{C}=\text{O} \text{Et}$ très stable obtenu en milieu homogène anhydre est décrit dans la littérature comme étant inactif vis-à-vis des dérivés carbonyles.²⁰⁻²²

Le comportement du carbonate de potassium n'est pas surprenant quand on sait l'intérêt des ions carbonates en transfert de phase solide/liquide largement démontré au laboratoire dans la réaction de Wittig⁴. Il peut se justifier d'une part grâce à la modulation des interactions acido-basiques entre cet agent basique et le sel de sulfonium susceptibles dans ce cas de conduire à l'ylure de sulfonium. D'autre part, cet ylure formé à l'interface solide-liquide et stabilisé par des interactions avec la phase solide doit présenter une conformation telle qu'elle permette alors sa réactivité vis-à-vis de l'aldéhyde pour conduire à l'époxyde.

Ce résultat met en évidence une fois encore que le choix de la base dans cette réaction et plus précisément sa structure ainsi que son pouvoir basique ne doivent pas être dissociés de la nature du sel de sulfonium mis en jeu.

CONCLUSION

Ces travaux montrent l'incidence très favorable sur le cours de la réaction d'époxydation en milieu organique faiblement hydraté de l'anion bromure quelle que soit la nature des substituants alkyles du soufre.

De cette façon un accès particulièrement aisé à une nouvelle classe d'époxydes substitués sur un ou les deux carbones de l'hétérocycle est ouvert. Une des conséquences est la synthèse stéréosélective d'époxyesters trans uniquement accessible à ce jour par réaction de Darzens en mélange de stéréoisomères.

Ces résultats interprétés en terme de mécanisme réactionnel mettent en évidence l'interdépendance, au niveau de la formation et de la réactivité de l'ylure intermédiaire, du pouvoir basique de la base et de la structure du sel de sulfonium. L'exploitation de ce phénomène inhérent aux conditions originales de réaction ouvre de très intéressantes possibilités synthétiques d'applications industrielles.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN du proton ont été effectués sur un appareil Varian EM 360 (60 MHz) dans le chloroforme dentéré avec $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ comme référence.

Le diméthylsulfure, le tetrahydrothiophène, l'halogénure d'alkyle qui est utilisé lors de la synthèse des sels de sulfonium et de thiolanium ainsi que l'hydroxyde de potassium en pastilles ou en poudre (contient 13,5 % d'eau) et le carbonate de potassium anhydre sont des produits commerciaux.

Le furfural est fourni par la Société AGRIFURANE (Agen).

1) Méthode générale pour la préparation des sels de sulfonium ou de thiolanium :

On mélange mole à mole le diméthylsulfonium ou le tetrahydrothiophène et le bromure d'alkyle en présence d'un solvant : l'acétonitrile pour les sels de sulfonium et l'acétone pour les sels de thiolanium. On laisse sous agitation à température ambiante de 1h à 48h selon la nature du sel. Les cristaux de sels apparaissent progressivement. Après filtration le sel de sulfonium ou de thiolanium est prêt à l'usage sans aucune autre forme de purification.

2) Furyl-2 oxirane : 1a

L'acétonitrile (40 ml), l'eau (0,1 ml, 5 mmoles), le bromure ou l'iodure de triméthylsulfonium (3,14 g ou 4,08 g, 0,02 mole), et l'hydroxyde de potassium en pastilles (7,9 g, 0,12 mole) ou en poudre (1,3 g, 0,02 mole) non deshydraté sont mélangés pendant 15 minutes à 40°C. Le furfural (1,75 ml, 0,02 mole) mélangé à l'acétonitrile (20 ml) est ensuite ajouté goutte à goutte pendant 5 minutes. Le mélange est agité pendant 30 ou 45 minutes suivant la nature de la base puis filtré. La phase solide contenant le bromure ou l'iodure de potassium et la potasse en excès est lavée avec l'éther éthylique (15 ml). Après évaporation des solvants : acétonitrile, éther éthylique et du diméthylsulfure, le furyl-2 oxirane est recueilli. Il est dosé par chromatographie en phase gazeuse (colonne OV 101) avec un étalon interne (le diéthyl-1,2 benzène). Il peut être purifié par passage sur colonne de silice (ether : 1/3, hexane : 2/3) ou bien par distillation sous vide (Eb = 56°C sous 14 mm de Hg) (2,04 g, 93 % ; $\delta H = 7,6$ (1H, dd, J = 1,7 Hz) ; 6,6 (2H, m, J = 0,5 et 3,3 Hz) ; 4 (dd, 1H, J = 2,5 et 5 Hz) ; 3,2 (m, 2H, J = 4,5 Hz) ; trouvé : C, 65,39 ; H, 5,55 ; O, 29,06 ; calculé pour $C_6H_6O_2$, C, 65,45 ; H, 5,49 ; O, 29,06.

3) Méthode générale pour la préparation des époxydes : 1b-1d, 2d à partir des sels de benzylthiolanium

L'acétonitrile (40 ml), l'eau (0,1 ml, 5 mmoles), le sel de benzylthiolanium (0,02 mole), et l'hydroxyde de potassium en pastilles (7,9 g, 0,12 mole) ou en poudre (1,3 g, 0,02 mole) non deshydraté sont mélangés pendant 2 minutes à une température de 0°C. Le furfural (1,75 ml, 0,02 mole) mélangé à l'acétonitrile (20 ml) est ensuite ajouté goutte à goutte pendant 5 minutes. Le mélange est agité pendant 45 minutes à 0°C, puis filtré. La suite des opérations est identique à celles de l'époxyde 1a.

4) Furyl-1 phenyl-2 oxirane : 1b

Il a été obtenu avec un rendement de 98 % (3,6 g) ; δH : 7,3 (1 H, d, J = 1,7 Hz) ; 7,25 (5H, m) ; 6,38 (1H, dd, J = 0,5 et 3,3 Hz) ; 6,27 (1H, dd, J = 0,5 et 3,3 Hz) ; 4,29 (1H, d, J = 3,4) ; 3,8 (1H, d, J = 3,4) ; (trouvé : C, 76,60 ; H, 6,38 ; O, 17,02 ; calculé pour $C_{12}H_{10}O_2$, C, 76,58 ; H, 6,34 ; O, 17,08)

5) Furyl-1 (m-chlorophényl)-2 oxirane : 1c

Il a été obtenu avec un rendement de 95 % (4,2 g) ; δH : 7,5 (4H, m) ; 7,4 (1H, d, J = 1,7 Hz) ; 6,5 (1H, dd, J = 0,5 et 3,3 Hz) ; 6,4 (1H, dd, J = 0,5 et 3,3 Hz) ; 4,2 (1H, d, J = 2Hz) ; 3,7 (1H, d, J = 2Hz). L'analyse élémentaire (C, H, O, Cl) n'a pu être effectuée à cause de l'instabilité du produit.

6) Furyl-1 (p-bromophényl)-2 oxirane 1d :

Il a été obtenu un rendement de 98 % (5,2 g) ; H : 7,5 (2H, m) ; 7,4 (1H, m, J = 1,7 Hz) ; 7,2 (2H, m) ; 6,5 (1H, dd, J = 0,5 et 3,3 Hz) ; 6,4 (1H, dd, J = 0,5 et 3,3 Hz) ; 4,3 (1H, d, J = 2,1 Hz) ; 3,8 (1H, d, J = 2,1 Hz) (trouvé : C, 53,93 ; H, 4,12 ; O, 11,98 ; Br, 29,97 ; calculé pour $C_{12}H_9O_2Br$: C, 53,93 ; H, 4,11 ; O, 11,98 ; Br, 29,99).

7) bis (p-bromophényl)-2 oxiranyl-1 furane diyl-2,4 : 2d

Il a été obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que les époxydes 1b - 1d, seule la quantité de sel de thiolanium change (0,04 mole). Le rendement est de 96 % (8,46 g) ; δH : 7,5 (4H, m) ; 7,2 (4H, m) ; 6,4 (2H, s) ; 4,3 (2H, d, J = 2,1 Hz) ; 3,8 (2H, d, J = 2,1 Hz) - (trouvé : C, 53,2 ; H, 3,0 ; O, 8,2 ; Br, 35,4 ; calculé pour $C_{20}H_{14}O_3Br_2$: C, 53,33 ; H, 3,11 ; O, 8 ; Br, 36).

8) Furyl-1 méthyl-2 oxirane : 1e

L'acétonitrile (40 ml), l'eau (0,1 ml, 5 mmoles), le bromure d'éthyl S-thiolanium (3,3 g, 0,02 mole); et l'hydroxyde de potassium en pastilles (7,9 g, 0,12 mole) ou en poudre (1,3 g, 0,02 mole) non deshydraté sont mélangés pendant 15 minutes à 60°C. Le furfural mélangé à de l'acétonitrile (20 ml) est ensuite ajouté goutte à goutte pendant 5 minutes. Le mélange est agité pendant 60 minutes à 60°C. La suite des opérations est identique à celles de l'époxyde 1a. L'époxyde 1e est obtenu avec un rendement de 67 % (1,66 g). Le rapport des deux isomères cis et trans a été déterminé par RMN du H (δ H : 7,35 (1H, dd, J = 1,7 Hz); 6,3 (2H, m, J = 0,5 et 3,3 Hz); 3,9 (1H, d, J = 4 Hz (cis)); 3,6 (1H, d, J = 2,2 Hz (trans)); 3,5 (1H, m, J = 2,2 et 5,5 Hz (trans)); 3,2 (1H, m, J = 4 et 5 Hz (cis)); 1,4 (3H, d, J = 5,5 Hz (trans)); 1,3 (3H, d, J = 5 Hz (cis)), et par RMN de ^{17}O (δ O : 233,6 (1 O, furanne); 29,61 (1 O, trans); 12 (1 O, cis) - (trouvé : C, 67,74; H, 6,45; O, 25,81; calculé pour $C_7H_8O_2$: C, 67,70; H, 6,45; O, 25,80).

9) Méthode générale pour la préparation des époxydes 1f-1g à partir d'autres sels de thiolanium 1f, 1g, 2f-3g

L'acétonitrile (40 ml), l'eau (1 ml, 0,05 mole), le sel de thiolanium (0,02 mole) et le carbonate de potassium anhydre (16,6 g, 0,12 mole) sont mélangés pendant 15 minutes à 60°C. Le furfural (1,75 ml; 0,02 mole) mélangé à l'acétonitrile (20 ml) est ensuite ajouté goutte à goutte pendant 15 minutes. Le mélange est agité pendant 60 minutes puis filtré. La suite des opérations est identique à celles de l'époxyde 1a.

10) Furyl-1 carboethoxy-2 oxirane : 1f

Il est obtenu avec un rendement de 79 % (2,87 g); δ H : 7,3 (1H, d, J = 2 Hz); 6,5 (1H, dd, J = 0,75 et 3,5 Hz); 6,3 (1H, dd, J = 2 et 3,5 Hz); 4,2 (2H, m, J = 1,75 et 7 Hz); 4,1 (1H, d, J = 2 Hz); 3,94 (1H, d, J = 2 Hz); 1,3 (3H, t, J = 7 Hz); (trouvé : C, 59,34; H, 5,49; O, 35,17; calculé pour $C_9H_{10}O_4$: C, 59,28; H, 5,49; O, 35,32)

11) Phényl-1 carboethoxy-2 oxirane : 3f

Il est obtenu avec un rendement de 90 % (3,45 g); δ H : 7,2 (5H, m); 4,2 (2H, m, J = 1,5 et 7,5 Hz); 4,1 (1H, d, J = 1,5 Hz); 3,5 (1H, d, J = 1,5 Hz); 1,2 (3H, t, J = 7,5 Hz) (trouvé : C, 68,8; H, 6,35; O, 24; calculé pour $C_{11}H_{12}O_3$; C, 68,75; H, 6,25; O, 25)

12) Bis (carboethoxy-2 oxiranyl-1) furanediyl-1,4 : 2f

Lors de sa préparation on a utilisé 0,04 mole (8,92 g) de bromure de S-carbethoxyméthyl thiolanium. Le rendement obtenu est de 88 % (4,7 g); δ H : 6,4 (2H, s); 4,2 (4H, m, J = 1,75 et 7 Hz); 4,1 (2H, d, J = 2 Hz); 3,94 (2H, d, J = 2 Hz); 1,3 (6H, t, J = 7 Hz) - (trouvé : C, 62,5; H, 6; O, 31,4; calculé pour $C_{14}H_{16}O_7$; C, 62,68; H, 5,97; O, 31,4)

13) Furyl-1 méthyl-2 carboethoxy-2 oxirane : 1g

Le rendement obtenu est de 27 % (1,06 g); δ H : 7,3 (1H, d, J = 2 Hz); 6,5 (1H, dd, J = 3,5 et 0,75 Hz); 6,3 (1H, dd, J = 3,5 et 2 Hz); 4,1 (2H, m, J = 1,75 et 7 Hz); 4 (1H, m, J = 4 Hz); 1,5 (3H, d, J = 4 Hz); 1,2 (3H, t; J = 7 Hz) - (trouvé : C, 61,1; H, 6,21; O, 32,63; calculé pour $C_{10}H_{12}O_4$; C, 61,22; H, 6,12; O, 32,65)

REFERENCES

- 1 - Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset, Brevet Européen 81.20.692.2, 1982
Brevet U.S. 4.346.040, 1982.
- 2 - Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset, Brevet Européen 82.900.72, 1982. Brevet U.S. 4.501.910
- 3 - M.E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, Brevet Européen 83.200.685.2, 1983
- 4 - Y. Le Bigot, R. El Gharbi, M. Delmas et A. Gaset, Tetrahedron, 1986, 42, 3813 et références citées.
- 5 - M.E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, Biomass, 1983, 3, 67.
- 6 - Y. Yano, T. Okonogi, M. Sunaga et W. Tagaki, Chem. Comm., 1973, 527.
- 7 - M. Rosenberger, W. Jackson et G. Saucy, Helv. Chem., Acta, 1980, 63, 1665.
- 8 - B. Byrne et L.M. Lafleur-Lawter, Tetrahedron Lett., 27, 1233, 1986.
- 9 - M.E. Borredon, Thèse Doctorat d'Etat - Sciences, I.N.P. Toulouse, n°111, 1986.
- 10 - Y. Yano, T. Okonogi et W. Tagaki, J. Org. Chem., 1973, 38, 3912.
- 11 - W.E. Doering et A.K. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 521.
- 12 - G. Barbarella, A. Garbesi et A. Fava, Helv. Chem. Acta, 1971, 54, 341.
- 13 - O. Hofer et E.L. Eliel, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 8045.
- 14 - M. Hetschko et J. Gosselck, Chem. Ber., 1973, 106, 996.
- 15 - J.P. Beny, J.C. Pommelet et J. Chucho, Bull. Soc. Chim., 1981, 9, 369.
- 16 - E.J. Corey, M. Jautelat et W. Oppolzer, Tetrahedron Lett., 1967, 2325.
- 17 - A.W. Johnson et R.T. Amel, Tetrahedron Lett., 1966, 8, 816.
- 18 - C.R. Johnson et C.W. Schroeck, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 5303.
- 19 - A. Spaul et K. Griesbaun, Chem. Ber., 1983, 116, 2641.
- 20 - A. W. Johnson et R. T. Amel, J. Org. Chem., 1969, 34, 1240.
- 21 - K.W. Ratts et A.N. Yao, J. Org. Chem., 1966, 38, 1185.
- 22 - J.R. Neff, R.R. Gruetzmacher et J.E. Nordlander, J. Org. Chem., 1974, 39, 3814.