

ACTION D'HALOGENOSILANES SUR LES OXYDES DE VINYL-2 FURANNE,
 DE STYRENE ET DE BUTENE-1. ETUDE DES REGIO ISOMERES PAR RMN-¹³C

M. Maraval, M.E. Borredon, M. Delmas, J. Dubac^{°*} et A. Gaset*

Lab. de Chimie des Agroressources, Ecole Nationale Supérieure de Chimie,

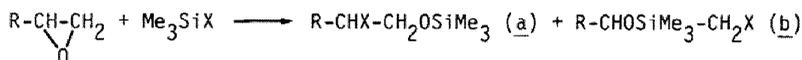
[°]Lab. des Organométalliques associé au CNRS, Université Paul Sabatier,

118 route de Narbonne, 31077 Toulouse (FRANCE)

SUMMARY : ¹³C-NMR shows that the regiochemistry of the reaction of a halosilane Me₃SiX (X=Cl, Br) on a dissymmetric epoxide R-CH-CH₂O depends of R : R-CHX-CH₂OSiMe₃ (a, R=2-Fu, Ph) or R-CHOSiMe₃-CH₂X (b, R=Et, b > a).

L'oxyde de vinyl-2 furanne (1), qui peut être préparé directement à partir du furfural¹⁻⁴, est un précurseur potentiel de dérivés furanniques fonctionnels.

L'ouverture d'un cycle époxydique par un halogénosilane, qui a déjà fait l'objet de travaux⁵⁻⁷, peut conduire, dans le cas d'un époxyde dissymétrique monosubstitué, à deux isomères (a,b). Le triméthylchlorosilane donne avec l'oxyde de styrène (2) ou l'oxyde de butène-1 (3) un mélange d'adduits isomères dans lequel le siloxy-2 chlorure d'alkyle (b) serait majoritaire^{6,7b} ou unique (réaction catalysée par la triphénylphosphine)^{7b}.



| | | |
|---|----------|----------|
| | X=Cl | X=Br |
| R =  (fu-2) (<u>1</u>) | <u>4</u> | <u>5</u> |
| R = Ph (<u>2</u>) | <u>6</u> | <u>7</u> |
| R = Et (<u>3</u>) | <u>8</u> | <u>9</u> |

Deux halogénosilanes Me₃SiX (X=Cl, Br) ont été confrontés, en quantité équimoléculaire, à l'oxirane 1 sans catalyseur^{8a}. Les adduits 4 et 5 bruts ont été analysés par spectrométrie de RMN, et le dérivé chloré 4, le plus stable, isolé par distillation. Les spectres de RMN (¹H)⁹, en particulier l'analyse par découplage du système ABX pour l'enchaînement CH₂-CH, indiquerait la présence d'un seul isomère. La même réaction effectuée avec Me₃SiCl en présence de triphénylphosphine^{8b} donne un résultat identique.

Par suite de l'instabilité des halohydrines furanniques^{1,10}, la régiochimie de la réaction d'ouverture de 1 ne peut être déterminée par voie chimique (désilylation). L'attribution de structure a été effectuée par RMN-¹³C (Tableau). Le composé 4 donne deux signaux à 65.3 et à 54.9 ppm pour l'enchaînement CH₂-CH, attribués respectivement au vu des déplacements chimiques¹¹ et des figures de couplage ¹H/¹³C (triplet et doublet) aux carbones CH₂O et CHCl de l'isomère 4a. Le dérivé bromé 5 donne également les signaux correspondant à l'isomère 5a : triplet à 65.3 (CH₂O) et doublet à 45.3 ppm (CHBr).

TABLEAU : RMN-¹³C des composés R-CHY-CH₂Z.*

| n° | CHY | CH ₂ Z | SiMe | Autres Carbones |
|-----------|-------------|-------------------|---------------|---|
| <u>4a</u> | 54.9(153;4) | 65.3(144;5) | -0.6(118;1.6) | 109.1(175.5;5.8;4;2.3);110.6(175.5;13.3;3.8); 142.8(203;105;7.5);151.1 |
| <u>5a</u> | 45.3(154) | 65.3(150) | -0.5(118) | 109.3 (175.5);110.9(175.8);142.7(203);151.4 |
| <u>6a</u> | 63.4(150) | 68.3(143) | -0.2(118) | 127(210);137 |
| <u>6b</u> | 75.5(138) | 50.7(151;4) | +0.3(118) | 127(156);142 |
| <u>7a</u> | 54.8(150) | 67.9(143) | -0.2(118) | 128.4(159);139.5 |
| <u>8a</u> | 64.1(149) | 66.5(139) | -0.6(118) | 27.4 ; 10.4 |
| <u>8b</u> | 74.1(137) | 48.7(146) | +0.5(118) | 28.1 ; 9.8 |
| <u>9a</u> | 57.8(155) | 66.6(141) | -0.5(118) | 27.8(126);11.7(122) |
| <u>9b</u> | 73.4(139) | 37.3(150) | +0.3(118) | 28.4(127);9.6(122) |
| <u>11</u> | 51.4(154) | 65.1(150;6) | - | 20.6(133);109.2(177);110.7(176);143.4(204) 149.8;170.2 |

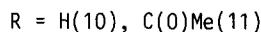
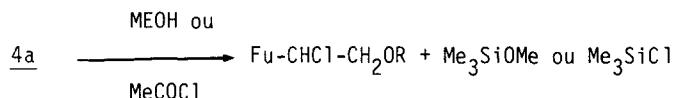
* Solvant CDCl₃; $\nu_0 = 75.5$ MHz (4,5,7,9,11) ou 20.5 MHz (6,8) : déplacement chimique en unité $\delta \cdot 10^{-6}$ /TMS (constante de couplage (¹H/¹³C) ¹J, éventuellement ⁿJ (n > 1) en Hz).

Avec l'oxyde de butène-1 (3) et Me₃SiCl, Calas et al.⁶ ont montré par voie chimique que le rapport d'isomères est 8a/8b = 35/65. En présence de triphénylphosphine l'isomère 8b se formerait presque exclusivement^{7b}. L'attribution de structure par RMN-¹³C, réalisée sur le mélange 8a/8b = 35/65 et sur 8b pur, confirme ces résultats. Dans le cas de l'isomère 8b le signal à champ fort (triplet à 48.7 ppm) correspond au carbone CH₂Cl, et le signal à champ faible (doublet à 74.1 ppm) au carbone CHO. Avec l'isomère 8a, le signal à champ fort est le doublet : triplet CH₂O à 66.5 et doublet CHCl à 64.1 ppm. Il en est de même pour la réaction de 3 avec Me₃SiBr qui conduit aux adduits 9a et 9b. Les spectres de RMN-¹H⁹ et ¹³C de 9

montrent la présence de deux isomères, 9b étant largement majoritaire ($9a/9b = 20/80$)⁹. Cette analyse confirme le résultat antérieur de la littérature^{7d} au pourcentage près.

Par contre, dans le cas des composés 6 et 7, l'attribution de structure b à l'isomère majoritaire^{7b,d,12} nous paraît erronée. La réaction de l'oxyde de styrène 2 avec Me_3SiCl a été effectuée à -50°C en présence de Ph_3P ^{7b}. A partir des spectres de RMN-¹H⁹ et ¹³C, on déduit la présence d'un seul isomère ; celui du ¹³C montre un triplet à 68.3 et un doublet à 63.4 ppm, ce qui correspondrait, par analogie avec le spectre de 8a, à l'isomère 6a. Afin de confirmer cette attribution, nous avons préparé l'isomère 6b par silylation de la chlorhydrine $\text{Ph-CHOH-CH}_2\text{Cl}$ ($\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Et}_3\text{N}$)¹³ et observé que son spectre de RMN-¹³C est effectivement différent de celui de 6a (triplet à 50.7 ; doublet à 75.5 ppm) et comparable à celui de 8b. L'étude de la réaction de Me_3SiBr avec 2 aboutit aux mêmes conclusions. Le spectre de RMN-¹³C de l'adduit 7 (triplet à 67.9 ; doublet à 54.8 ppm) est en accord avec la structure 7a et non avec la structure 7b qui avait été proposée^{7d}.

La désilylation de 4a a été aisément effectuée à température ambiante par le méthanol et le chlorure d'acétyle. La chlorhydrine 10, comme les halohydrines furanniques^{1,10}, est un produit instable qui ne peut être purifié, mais son ester 11 a été isolé par distillation (Eb. $107^\circ\text{C}/12$ mm Hg) et identifié par RMN⁹. Les halohydrines furanniques sont donc stabilisées sous forme silylée, et les composés 4a et 5a apparaissent comme leurs précurseurs potentiels.



La réaction d'ouverture par Me_3SiX de l'oxyde de vinyl-2 furanne est plus facile que celle de l'oxyde de styrène et, avec ou sans catalyseur, régiospécifique. Dans les deux cas la régiochimie est la même (isomère a), mais différente de la réaction d'ouverture de l'oxyde de butène-1 (isomère b).

REFERENCES ET NOTES

- (1) Yu.K. Novitzkii, A.F. Oleinik, Yu.K. Yurev, *Zh. Obshch. Khim.*, **33**, 1043 (1963)
- (2) V. Franzen et H.E. Driessen, *Chem. Ber.*, **96**, 1881 (1963)
- (3) (a) M.E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, Brevet Français, (1982), n°8208631, brevet européen, (1983), n°832006852. (b) id., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **6**, 1073 (1987)
- (4) M.E. Borredon, Thèse d'Etat, INP Toulouse, n°111 (1986)
- (5) (a) J. Gorzynski-Smith, *Synthesis*, 629 (1984). (b) M. Bartok et K. Lang, *Chem. heterocycl. Comp.*, **42**, 1 (1985)
- (6) (a) J.P. Picard, Thèse 3ème cycle, Université de Bordeaux, n°527(1967). (b) N. Duffaut, J.P. Picard et R. Calas, *Mem. Soc. Sc. Phys. Nat. Bordeaux*, Congrès A.F.A.S., 23 (1968)
- (7) (a) J.N. Denis, R. Magane, M. Van Eenoo et A. Krief, *Nouveau Journal de Chimie*, **3**, 705 (1979). (b) G.C. Andrews, T.C. Crawford et L.G. Contillo Jr., *Tetrahedron Letters*, **22**,

- 3803 (1981). (c) M. Detty et M.D. Seidler, *ibid.*, 23, 2543 (1982). (d) H. R. Kriecheldorf, G. Mörber and W. Regel, *Synthesis*, 383 (1981)
- (8) (a) Me_3SiCl est ajouté à l'oxyde de vinyl-2 furanne préalablement refroidi à 0° . Le mélange est ramené à température ambiante, 4a isolé par distillation. Eb: $62^\circ\text{C}/0.1$ mm Hg. Rdt 80 %. Pour Me_3SiBr , la réaction est effectuée dans le chloroforme à 0°C . Rdt.(produit brut) : 75 %. (b) selon 7b.
- (9) RMN- ^1H ; systèmes ABX : $J = J_{\text{AB}}$, $J' = J_{\text{AX}}$, $J'' = J_{\text{BX}}$.
- 4a (300MHz, CDCl_3): SiMe, δ 0,1 ppm (s) ; CHCl , 4.95 ; CH_2O , 4.02 et 4.10 ppm : $^2J = 10.4$, $^3J' = ^3J'' = 6.8$ Hz ; Fu, 6.34, 6.37, 7.40 : $^3J = 3.3$, $^3J' = 1.8$, $^4J'' = 0.7$ Hz. 5a (60MHz, CDCl_3) : SiMe, δ 0.10 ppm (s) ; CHBr , 5.00 ; CH_2O , 4.10 ; Fu, 6.4 et 7.5 6a (300 MHz, C_6D_6): SiMe, δ 0.00 ppm (s) ; CHCl , 4.75 ; CH_2O , 3.8 et 3.91 : $^2J = 10.8$ Hz, $^3J' = ^3J'' = 6.7$ Hz ; Ph, 7.1-7.3. 6b (300 MHz, C_6D_6): SiMe, δ 0.02 ppm (s) ; CHO, 4.68 ; CH_2Cl 3.333 et 3.4 : $^2J = 11$, $^3J' = 8$, $^3J'' = 4.2$ Hz ; Ph, 7-7.2 8 (300MHz, C_6D_6), (a/b = 35/65) : SiMe, δ 0.03 et 0.07 ppm (2 singulets, 35/65) ; CH_3 (group. Et), 0.89 et 0.75 (2 triplets, 35/65, $J = 7.3$ Hz) ; CH_2 (group. Et), 1.50 et 1.35 (2 massifs, le plus intense à champ fort) ; CH_2Cl (b), 3.21 et 3.16 : $^2J = 11$, $^3J' = 5.9$, $^3J'' = 5.5$ Hz ; autres protons 3.45 et 3.7. 8b (300 MHz, C_6D_6) : SiMe, δ 0.05 ppm (singulet) ; CH_3 (group. Et), 0.75 (triplet, $J = 7.4$ Hz) ; CH_2 (group. Et), 1.35 ; CH_2Cl , 3.19 et 3.15 : $^2J = 11.0$, $^3J' = 5.9$, $^3J'' = 5.6$ Hz ; CHO, 3.54. 9 (60 MHz, CCl_4) : SiMe, δ 0.07 et 0.13 ppm (2 singulets, 20/80) $\text{CHBr-CH}_2\text{O}$ et $\text{CHO-CH}_2\text{Br}$, 3.25-4.05 ; Et, 0.76-2.00. 11 (60 MHz, CCl_4) : OC(O)Me , δ 2.05 ppm (s) ; CHCl , 5.20 ; CH_2O , 4.6 ; Fu 6.4-7.6 ppm.
- (10) (a) W.H. Brown et H. Sawatsky, *Can. J. Chem.*, 34, 1147 (1956). (b) M.B. Yunker, S. Yik-Kai tam, D.R. Hicks et B. Fraser-Reid, *ibid.*, 54, 2411 (1976)
- (11) S. Berger et S. Braun, $^{13}\text{C-NMR}$ *Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1984) et références citées.
- (12) O. Ceder et B. Hansson, *Acta Chemica Scandinavica*, 30 (B), 574 (1976)
- (13) J. Torri et M. Mousseron, *C. R. Acad. Sc. Paris, série C*, 277, 1053 (1973).

(Received in France 25 April 1988)