

Préparation de fluoro-oxirannes et fluoro-silyloxirannes

Thierry Dubuffet, Raymond Sauvêtre *, et Jean-F. Normant

Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, tour 44 Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu F-75252 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 12 avril 1988)

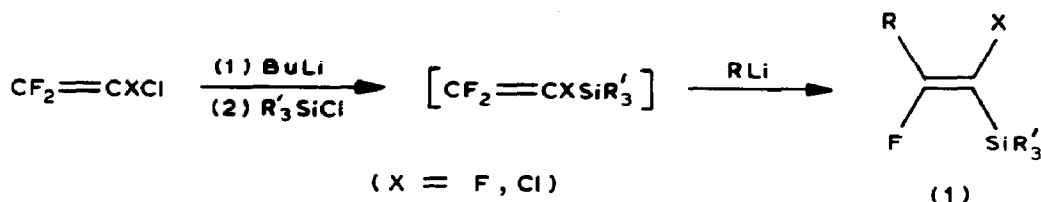
Abstract

New fluorosilyloxiranes have been prepared by *m*-CPBA * oxidation of fluoro-vinylsilanes. Protodesilylation by fluoride ion in aprotic medium gives *trans*-1,2-difluorooxiranes.

Résumé

L'oxydation par le *m*-CPBA de divers fluorovinylsilanes permet d'accéder à des fluoro-silyloxirannes non décrits. La protodésilylation de quelques-uns conduit aux difluoro-1,2 oxirannes *trans*.

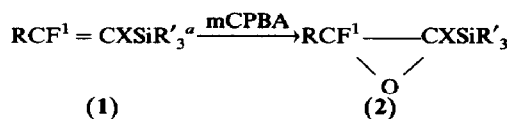
Les oxirannes silylés sont des composés attrayants: leur ouverture en milieu acide ou par un nucléophile permet d'accéder à un grand nombre de dérivés variés [1]. L'accès aisé aux fluorovinylsilanes (1) possédant une configuration déterminée, et dont nous avons décrit les synthèses [2,3], nous a incité à envisager la préparation



* *m*CPBA = *m*-ClC₆H₄CO₃H.

Tableau 1

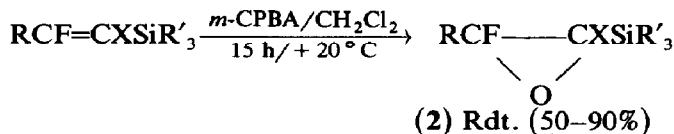
Préparation des fluoro-silyloxirannes



Essai	1			2 ^b (Rdt. (%))
	R	X	Structure	
1	n-Hept	F ²	Z	2a <i>trans</i> 91
2	n-Hept	F ²	E	2b <i>cis</i> 88
3	s-Bu	F ²	Z	2c <i>trans</i> 81
4	t-Bu	F ²	Z	2d <i>trans</i> 77
5	Ph	F ²	Z	2e <i>trans</i> 85
6	H	F ²	Z	2f <i>trans</i> 78
7	n-Pent	Cl	E	2g <i>trans</i> 50
8	F	H		^c

^a R' = Me dans tous les cas sauf pour R (ou X) = H (R' = Et). ^b Les termes *cis* et *trans* se rapportent à la position relative des deux halogènes. ^c Dans ce cas, on n'obtient pas l'oxiranne, mais FCOCH₂SiEt₃ (RMN ¹⁹F: +88.14(s) ppm. RMN ¹³C: 63.3(d), ²J(CF) 65.8 Hz, 167.5 (d) ppm, ¹J(CF) 355.8 Hz.

des fluorooxirannes silylés (2). Ces nouveaux dérivés s'obtiennent facilement par la méthode classique d'oxydation par le *m*-CPBA * dans le chlorure de méthylène.



Il faut cependant noter que cette réaction est plus lente que la réaction correspondante des vinylsilanes.

Tous les fluorovinylsilanes étudiés ont fourni l'oxiranne correspondant avec de bons rendements et la géométrie indiquée (Tableau 1). Cependant, dans le cas de l'essai 8, l'époxydation du difluoro-2,2 vinylsilane, qui est obtenu par silylation du difluoro-2,2 vinylolithium [4], ne conduit pas à l'oxiranne attendu mais à un composé



instable qui pourrait être le fluorure d'acide α -silylé FCOCH₂SiEt₃, et ceci après un temps de réaction fort long (20 jours).

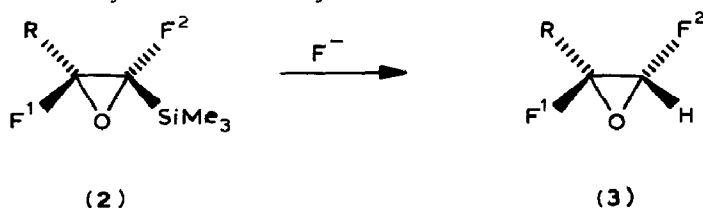
Les fluoro-silyloxirannes obtenus peuvent subir une protodésilylation par l'ion fluorure, en milieu polaire et en présence d'eau, selon un processus décrit par Chan dans le cas des époxydes silylés [5]. Nous avons étudié quatre exemples qui nous permettent de proposer la première synthèse de difluoro-1,2 oxirannes *trans* purs (les isomères *cis* ont été décrits par Leroy [6,7] (Tableau 2). La réaction est rapide et facile (2.5 h à température ambiante). Les trois premiers essais ont été réalisés dans le DMSO, l'essai 4 dans le DMF, ceci pour éviter la dégradation de l'époxyde 3e.

Nous avons montré, dans un cas (R = n-Hept), que par les deux voies convergentes schématisées ci-dessous, on arrivait au même difluorooxiranne 3a (Schéma 1).

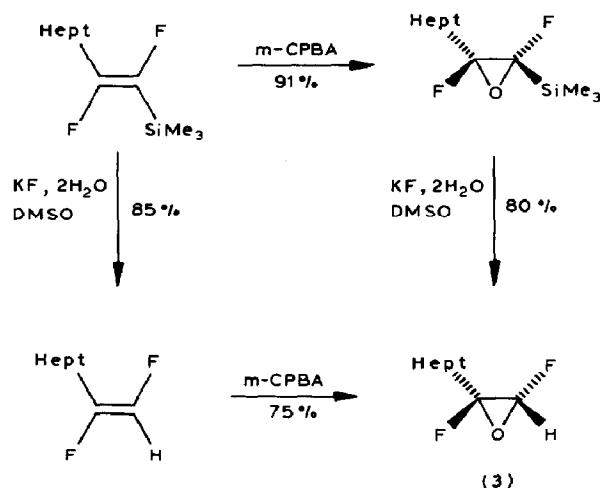
Les deux voies sont équivalentes, l'époxydation du difluoro-1,2 nonène-(E) se faisant en 15 h à +20°C avec un rendement de 75%. Il résulte que, comme en série

Tableau 2

Protodésilylation des fluoro-silyloxiranes



Essai	R	3	Rdt. (%)
1	n-Hept	3a	80 ^a
2	s-Bu	3c	72 ^b
3	t-Bu	3d	80 ^c
4	Ph	3e	65 ^a

^a Rendement en produit distillé. ^b Rendement CPV (référence difluoro-1,2 méthyl-3 pentène-1-(*E*)).^c Rendement par intégration RMN (référence difluoro-1,2 diméthyl-3,3 triméthylsilyl-1 butène-1-(*Z*))

Schema 1.

hydrogénée [5], la réaction de protodésilylation des fluoro-silyloxiranes se fait avec conservation de la géométrie et nous observons que les fluoro-silyloxiranes se protodésilylent plus facilement que les fluorovinylsilanes.

Conclusion

Nous proposons ici une préparation simple de fluoro-silyloxiranes non décrits par époxydation de fluorovinylsilanes et de difluoro-1,2 oxiranes *trans*. L'étude de ces dérivés est en cours.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 (NaCl), les spectres RMN sur appareils JEOL FX90Q et BRUKER AC200 (CDCl₃,

TMS, δ (ppm), J (Hz) pour ^1H et ^{13}C ; CDCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$, δ (ppm), J (Hz) pour ^{19}F). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Carlo Erba 4100 avec colonne en verre SE30 10% de 2 m.

Les chromatographies sur colonne sont faites avec du gel de silice 60 (Merck). Le chlorotrifluoroéthylène et le difluoro-1,1 éthylène ont été fournis par la firme Atochem. Les fluorovinylsilanes $\text{RCF}=\text{CXSIR}'_3$ et les difluoroalcènes $\text{RCF}=\text{CHF}$ - (*E*) sont préparés selon les méthodes décrites [2,3]. Le fluorovinylsilane 1(*E*) (essai 2, Tableau 1) peut être obtenu selon le processus suivant:

- (1) réaction de *n*-HeptLi avec $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ dans l'éther selon ref. 8 et obtention du chloro-1 difluoro-1,2 nonène-1-(*Z* + *E*);
- (2) échange chlore-lithium entre ce dérivé et le *t*-BuLi à -100°C et piégeage par Me_3SiCl : obtention de 1(*Z* + *E*);
- (3) séparation de 1(*E*) par distillation fractionnée.

Préparation des difluoro-1,2 trialkylsilyl-1 oxirannes (2)

On ajoute rapidement, à $+20^\circ\text{C}$, 0.01 mole de difluorovinylsilane à une solution de 0.012 mole de *m*-CPBA dissout dans 40 ml de CH_2Cl_2 . Après 15 h d'agitation, le milieu se trouble et il y a formation d'un précipité blanc. Le milieu réactionnel est alors refroidi à -10 à -15°C pendant 1 h, puis filtré et le précipité lavé par 10 ml de CH_2Cl_2 froid. On hydrolyse par 60 ml d'une solution saturée de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et extrait par 2×20 ml de CH_2Cl_2 . La phase organique est versée dans une solution saturée de NaHCO_3 , extraite par 2×20 ml de CH_2Cl_2 , lavée par une solution saturée de NaCl , puis séchée sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants, le produit est distillé sous vide.

Difluoro-1,2 heptyl-2 triméthylsilyl-1 oxiranne (2a-trans). Eb. $50^\circ\text{C}/0.05$ mmHg, $n_D^{20} = 1.4130$. IR: 1250 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.3(s,9H), 0.9(t,3H), 1.3(m,8H), 1.65(q,2H), 1.8–2.2(m,2H). RMN ^{19}F : $-68.8(\text{t},\text{F}^1)$, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 19, $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 3.3; $-85.6(\text{d},\text{F}^2)$, $^4J(\text{F}^2\text{H})$ 1.2. RMN ^{13}C : 97.4(dd), $^1J(\text{CF})$ 307.1, $^2J(\text{CF})$ 26.6; 97.9(dd), $^1J(\text{CF})$ 269.2, $^2J(\text{CF})$ 15.2.

Difluoro-1,2 heptyl-2 triméthylsilyl-1 oxiranne (2b-cis). Eb. $57^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. $n_D^{20} = 1.4189$. IR: 1252, 1085, 843 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.25(s,9H), 0.9(t,3H), 1.15–1.45(m,8H), 1.6–1.9(m,4H). RMN ^{19}F : $-75.4(\text{q},\text{F}^1)$, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 19.8; $-87.5(\text{d},\text{F}^2)$, $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 38.9. RMN ^{13}C : 96.8(dd), $^1J(\text{CF})$ 273.6, $^2J(\text{CF})$ 14.8; 97.6(dd), $^1J(\text{CF})$ 307.4, $^2J(\text{CF})$ 16.

Difluoro-1,2(méthyl-1)propyl-2 triméthylsilyl-1 oxiranne (2c-trans). Eb. $56^\circ\text{C}/12$ mmHg. $n_D^{20} = 1.3993$. IR: 1250 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.25(s,9H), 0.95(t,3H), 1.05–1.15(m,2H), 1.2(d,3H), 1.35–1.95(m,H). RMN ^{19}F : 2 diastéréoisomères dans le rapport 5/2. 1er système: $-81.9(\text{d},\text{F}^1)$, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 26.7; $-87.9(\text{d},\text{F}^2)$, $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 3.82. 2eme système $-83.6(\text{d},\text{F}^1)$, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 26.7; $-84.8(\text{s},\text{F}^2)$ (signal mal résolu, $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ non mesurable). RMN ^{13}C : 1er système 98.4(dd), $^1J(\text{CF})$ 307.1, $^2J(\text{CF})$ 26.7; 99.3(dd), $^1J(\text{CF})$ 273.7, $^2J(\text{CF})$ 14.6. 2eme système 97.0(dd), $^1J(\text{CF})$ 306.1, $^2J(\text{CF})$ 26.8; 99.9(dd), $^1J(\text{CF})$ 273.1, $^2J(\text{CF})$ 14.4.

Difluoro-1,2 t-butyl-2 triméthylsilyl-1 oxiranne (2d-trans). Eb. $44^\circ\text{C}/12$ mmHg. $n_D^{20} = 1.3971$. IR: 1250 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.25(s,9H), 1.15(s,9H). RMN ^{19}F : $-70.4(\text{d},\text{F}^1)$, $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 8.4, $-86.0(\text{d},\text{F}^2)$. RMN ^{13}C : 35.0(dd), $^2J(\text{CF})$ 25.3, $^3J(\text{CF})$ 3.9; 99.2(dd), $^1J(\text{CF})$ 310.7, $^2J(\text{CF})$ 31.5; 101.0(dd), $^1J(\text{CF})$ 270.7, $^2J(\text{CF})$ 13.6.

Difluoro-1,2 phényl-2 triméthylsilyl-1 oxiranne (2e-trans). Eb. $40^\circ\text{C}/0.08$ mmHg, $n_D^{20} = 1.4702$. IR: 1250 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.35(s,9H), 7.5(m,5H). RMN ^{19}F :

–68,6(d,F¹), ³J(F¹F²) 6.1, –84,5(d,F²). RMN ¹³C: 96.5(dd), ¹J(CF) 266.2, ²J(CF) 15.7; 97.5(dd), ¹J(CF) 312, ²J(CF) 30.1.

Difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 oxiranne (2f-trans). Eb. 53°C/10 mmHg. $n_D^{20} = 1.4124$. IR: 1412, 1240 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.75(m,6H), 1.05(t,9H), 5.52(dd,H), ²J(F¹H) 86.2, ³J(F²H) 3. RMN ¹⁹F: –81.5(d,F²); –90.4(dd,F¹), ³J(F¹F²) 19.8. RMN ¹³C: 89.2(dd), ¹J(CF) 273.2, ²J(CF) 20.7; 92.8(dd), ¹J(CF) 307.5, ²J(CF) 21.

Chloro-1 fluoro-2 pentyl-2 triméthylsilyl-1 oxiranne (2g-trans.) Eb. 38°C/0.2 mmHg. $n_D^{20} = 1.4357$. IR: 1250 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.25(s,9H), 0.92(t,3H), 1.35–1.45(m,4H), 1.65(q,2H), 1.95–2.3(m,2H). RMN ¹⁹F: –65.4(t), ³J(FH) 19.8. RMN ¹³C: 80.0(d), ²J(CF) 28.2; 100.0(d), ¹J(CF) 271.3.

Préparation des difluoro-1,2 oxirannes (3)

On ajoute rapidement, à température ambiante, 0.02 mole d'oxiranne **2** à une suspension de 0.04 mole de KF + 2 ml d'eau dans 20 ml de DMSO contenus dans un réacteur muni d'un réfrigérant. Après 2.5 h d'agitation à +20°C, le milieu est hydrolysé par 30 ml d'H₂SO₄ dilué puis extrait par 3 × 20 ml d'éther. La phase organique est neutralisée par une solution saturée de NaHCO₃, lavée par une solution saturée de NaCl et séchée sur MgSO₄. Les solvants sont évaporés et le produit distillé.

Cas de 2e. On ajoute 0.01 mole de **2e** dans une solution de 0.02 mole de KF dans 25 ml de DMF. Après 5 min d'agitation, on ajoute 4 ml d'eau. La réaction est terminée en 10 min. On hydrolyse alors avec une solution saturée glacée de NaHCO₃.

Si l'époxyde est trop léger (cas **3c** et **3d**), il est distillé directement (piège à azote liquide) puis rectifié. La présence de Me₃SiOSiMe₃ dans la fraction recueillie ne permet pas de donner le point d'ébullition exact. Cet inconvénient peut être écarté en remplaçant le radical Me₃Si par Et₃Si dans **1**.

Difluoro-1,2 heptyl-2 oxiranne (3a-trans). Eb. 60°C/12 mmHg. $n_D^{20} = 1.3931$. IR: 1462, 1075, 840 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.9(t,3H), 1.2–1.5(m,8H), 1.7(q,2H), 1.9–2.2(m,2H), 5.65(dd,H), ²J(F²H) 84.7, ³J(F¹H) 3.7. RMN ¹⁹F: –72.4(tt,F¹), ³J(F¹H) 18.3; –94.5(dd,F²), ³J(F¹F²) 3.05. RMN ¹³C: 90.0(dd), ¹J(CF) 277.5, ²J(CF) 23.8, 94.8(dd), ¹J(CF) 275.5, ²J(CF) 15.4.

Difluoro-1,2 (méthyl-1)propyl-2 oxiranne (3c-trans). IR: 1255 cm⁻¹. 2 diastéréoisomères dans le rapport 1/2. RMN ¹H: 1er système: 1.2(d,3H), 5.65(dd,H), ²J(F²H) 83.9, ³J(F¹H) 3.6; 2eme système: 1.25(d,3H), 5.6 (dd,H), ³J(F¹H) 3.7, ²J(F²H) 84.2; signaux communs: 1.0(m,3H), 1.6–2.1(m,3H). RMN ¹⁹F: 1er système: –84.4(d,F¹), ³J(F¹H) 25.1; –95.9(dd,F²), ³J(F¹F²) non mesurable; 2eme système: –86.3(d,F¹), ³J(F¹H) 26.7; –93.7(dd,F²), ²J(F²H) 84.2, ³J(F¹F²) 2.29. RMN ¹³C: 1er système: 97.5(dd), ¹J(CF) 279.7, ²J(CF) 14.9; 98.0(dd), ¹J(CF) 282.7, ²J(CF) 15.2; 2eme système: 89.5(dd), ¹J(CF) 277.6, ²J(CF) 24.1, 90.25(dd), ¹J(CF) 277.9, ²J(CF) 24.

Difluoro-1,2 terbutyl-2 oxiranne (3d-trans). IR: 1252 cm⁻¹. RMN ¹H: 1.16(s,9H), 5.6(dd,H), ²J(F²H) 84.7, ³J(HF¹) 3.7. RMN ¹⁹F: –75.1 (s,F¹) (signal mal résolu, constantes non mesurables); –93.1 (dd,F²), ³J(F¹F²) 6.9. RMN ¹³C: 92.0(dd), ¹J(CF) 281.7, ²J(CF) 27.7, 98.2(dd), ¹J(CF) 277.7, ²J(CF) 13.6.

Difluoro-1,2 phényl-2 oxiranne (3e-trans). Eb. 52°C/12 mmHg. $n_D^{20} = 1.4796$. IR: 1680, 1242, 760 cm⁻¹. RMN ¹H: 5.9(dd,H), ²J(F²H) 84.7, ³J(F¹H) 4.7,

7.3–7.6(m,5H). RMN ^{19}F : $-72.7(\text{t},\text{F}^1)$, $-93.8(\text{dd},\text{F}^2)$, $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 4.58. RMN ^{13}C : 89.3(dd), $^1J(\text{CF})$ 281.3, $^2J(\text{CF})$ 26.86, 93.9(dd), $^1J(\text{CF}_2)$ 270.6, $^2J(\text{CF})$ 15.45.

Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (U.A. 473) et la firme ATOCHEM pour la fourniture de $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ et $\text{CF}_2=\text{CH}_2$.

Bibliographie

- 1 Voir par exemple: G. Stork, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 2080; 96 (1974) 3682; 96 (1974) 3684.
- 2 S. Martin, R. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 155.
- 3 S. Martin, R. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 317.
- 4 R. Sauvêtre, J.F. Normant, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 957.
- 5 T.H. Chan, P.W.K. Lau, M.P. Li, Tetrahedron Lett., (1976) 2667.
- 6 J. Leroy, C. Wakselman, J. Chem. Soc. Perkin I, (1978) 1224.
- 7 J. Leroy, J. Org. Chem., 46 (1981) 206.
- 8 S. Dixon, J. Org. Chem., 21 (1956) 400.