



ELSEVIER

Ouverture des vinyloxiranes par le fluorhydrate de triéthylamine triacide

A. Hedhli, A. Baklouti*

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

Reçu le 4 février 1994; accepté le 18 mars 1994

Abstract

The action of triethylamine trihydrogen fluoride on vinyloxiranes leads, under mild conditions, to the corresponding fluorinated homoallylic alcohols. Some of these alcohols are unstable and accordingly have been converted into the corresponding more stable tosylates.

Résumé

Le traitement des vinyloxiranes par le fluorhydrate de triéthylamine triacide conduit dans des conditions très douces et d'une manière régiosélective, aux alcools homoalliliques fluorés correspondants. Parmi ces alcools certains sont instables et sont convertis en tosylates moins fragiles.

Keywords: Ring-opening; Vinyloxiranes; Triethylamine trihydrogen fluoride; IR spectroscopy; NMR spectroscopy; Mass spectrometry

1. Introduction

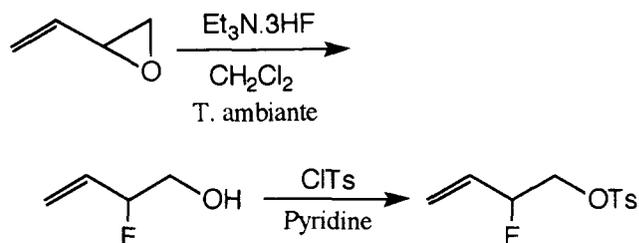
L'obtention des fluorhydrines par ouverture des époxydes est largement décrite [1–8]. Dans un précédent travail [9], nous avons montré que pour les époxyanoesters, cette ouverture est réalisée à température ordinaire par action du mélange HF/Py (réactif d'Olah). Par contre dans le cas des vinyloxiranes, objet de la présente étude, c'est l'utilisation des fluorhydrates d'amines qui permet l'accès aux fluorhydrines insaturées correspondantes avec des rendements satisfaisants.

2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus par action du fluorhydrate de triéthylamine sur une série de vinyloxiranes sont donnés dans le Tableau 1.

L'examen de ces résultats permet les commentaires suivants: (i) hormis le cas du vinyloxirane **3**, l'ouverture des autres époxydes se traduit par la formation des fluorhydrines à fluor allylique; et (ii) les fluorhydrines obtenues à partir des vinyloxiranes **3**, **4** et **6** à **9** sont fragiles et leur transformation en tosylates plus stables

selon le schéma réactionnel ci-dessous s'avère nécessaire.

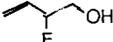
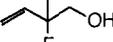
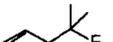
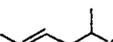
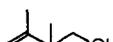
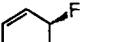
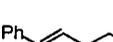
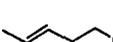


Par ailleurs, contrairement aux cas des époxydes simples [10], et comme le montre le schéma réactionnel, les vinyloxiranes réagissent dans des conditions douces puisque leur ouverture a lieu à température ordinaire dans le dichlorométhane. Les premiers essais d'ouverture réalisés par action du fluorhydrate de diisopropylamine (ⁱPr₂NH·3HF) ont conduit à la formation des fluorhydrines correspondantes avec un rendement n'excédant pas 10%, par contre avec le fluorhydrate de triéthylamine (plus acide) nous obtenons les rendements consignés dans le tableau 1.

L'acidité du milieu semble jouer un rôle important et permet en particulier d'expliquer la régiosélectivité observée dans cette réaction d'ouverture. C'est ainsi que parmi les trois attaques a, b et c possibles d'un

*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

Tableau 1
Alcools et tosylates homoallyliques préparés

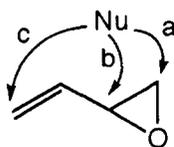
Epoxyde	Alcool	Rdt. (%)	Tosylate	Rdt. (%)
		58 ^a	1b	85
		65 ^a	2b	73
		64 ^b	3b	70
		76 ^b	4b^c	60
		70 ^a	5b	81
		78 ^b	6b	62
		77 ^b	7b	62
		65 ^b	8b	66
		83 ^b	9b	84

^aProduit distillé.

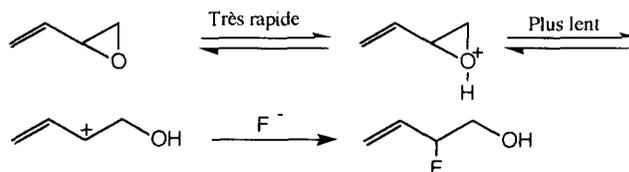
^bProduit brut fragile.

^cérythro/thréo = 34:66 (dosage par RMN du fluor).

nucléophile Nu sur un vinyloxirane (et hormis le cas de l'époxyde **3**), seule l'attaque b a lieu. Ce résultat analogue à celui obtenu avec les époxydianoesters [9] s'explique si l'on admet le schéma réactionnel suivant qui tient compte de l'acidité du milieu et de la présence des ions fluorure dans ce milieu.



Dans le cas du composé **3** du Tableau 1, c'est plutôt le carbocation tertiaire qui se forme pour donner la fluorhydrine **3a**, rappelant ainsi les résultats obtenus par action des fluorhydrates d'amines sur les époxydes simples portant deux méthyles sur le même carbone [11].



3. Partie expérimentale

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil Perkin-Elmer 681 avec le chloroforme comme solvant.

Les spectres RMN ¹H (CDCl₃/TMS) ont été enregistrés sur un appareil JEOL C-HL60 et les spectres RMN ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃) sur un appareil Bruker AC200. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm.

Les spectres de masse (*m/z*, A.R.) ont été obtenus au moyen d'un appareil Nermag-Ribermag R-10-10C (IE, 70 eV).

Les vinyloxiranes sont préparés selon les méthodes décrites dans la littérature [12,13].

3.1. Préparation des fluorhydrines: mode opératoire général

Dans un Erlenmeyer rodé, muni d'un réfrigérant, nous plaçons sous agitation magnétique, 20 ml de CH₂Cl₂ et 20 mmol de vinyloxirane*. Après avoir refroidi ce mélange à 0 °C, nous ajoutons 8 ml (40 mmol) de fluorhydrate de triéthylamine. Le mélange est agité à 0 °C durant 15 min, abandonné à température ambiante et sous agitation pendant 24 h, puis dilué dans l'eau et extrait plusieurs fois à l'éther. La phase organique est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium jusqu'à pH basique puis à l'eau. Elle est ensuite séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, la fluorhydrine ainsi obtenue est soit distillée soit utilisée à l'état brut dans l'étape suivante.

2-Fluorobut-3-én-1-ol (**1a**): Eb, 75 °C/60 mmHg. IR (ν , cm⁻¹): 3400; 1620; 1050. RMN ¹H δ: 6,32-5,15 (m, 3H, CH₂=CH); 5,05 (dm, 1H, CHF, *J*=53,2 Hz); 3,75 (dd, 2H, CH₂-OH, *J*=25,2 Hz, 6,0 Hz) ppm. RMN ¹⁹F δ: -194,0 (dtd, 1F, *J*=53,2 Hz, 25,2 Hz, 14,0 Hz) ppm. SM: 90 (M⁺, 2,00); 70 (1,81); 60 (100,00); 39 (35,92); 31 (40,42).

2-Fluoro-2-méthylbut-3-én-1-ol (**2a**): Eb, 38 °C/15 mmHg. IR (ν , cm⁻¹): 3400; 1630; 1040. RMN ¹H δ: 6,30-5,15 (m, 3H, CH₂=CH); 3,60 (d, 2H, CH₂-OH, *J*=20,3 Hz); 1,43 (d, 3H, CH₃, *J*=21,8 Hz) ppm. RMN

*Dans le cas de l'époxyde **1** le mode opératoire est légèrement différent: le mélange époxyde/fluorhydrate de triéthylamine (sans solvant) est chauffé à 70 °C durant 8 h puis traité selon le mode opératoire général.

^{19}F δ : -164,0 (m, 1F) ppm. SM: 104 (M^{+} , 1,01); 84 (1,05); 74 (67,3); 73 (100,00); 53 (81,50); 39 (43,84).

2-Fluoro-2,3-diméthylbut-3-én-1-ol (**5a**): Eb, 62 °C/15 mmHg. IR (ν , cm^{-1}): 3400; 1620; 1040. RMN ^1H δ : 5,05 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); 3,70 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$, $J=20,0$ Hz); 1,72 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 1,45 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CF}$, $J=21,3$ Hz) ppm. RMN ^{19}F δ : -163,0 (m, 1F) ppm. SM: 118 (M^{+} , 1,00); 98 (18,41); 87 (26,10); 67 (26,90); 41 (100,00).

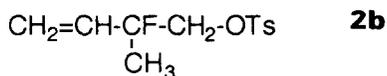
3.2. Préparation des tosylates: mode opératoire général

Dans un ballon bicol de 100 ml placé dans un bain de glace-sel et muni d'une ampoule à brome, d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant surmonté d'une garde de CaCl_2 , on dissout 4 g (21 mmol) de chlorure de tosylo dans 10 ml de pyridine; 20 mmol de fluoroalcool sont ensuite additionnés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à 0 °C pendant une nuit. Après addition d'eau et extraction à l'éther, on lave la phase organique d'abord avec une solution 2 N d'acide sulfurique jusqu'à pH acide puis avec de l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 puis filtrée. On chasse le solvant et on purifie le tosylate par passage sur une colonne en gel de silice (Merck 7734) (éluant; chlorure de méthylène/éther de pétrole 50:50). Les tosylates obtenus sont des huiles visqueuses et pratiquement incolores.

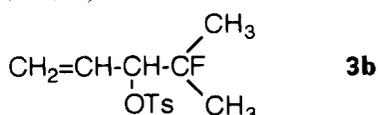
Les tosylates préparés sont caractérisés en IR (CHCl_3) (cm^{-1}) par les bandes 1650–1670 ($\text{C}=\text{C}$); 1180–1200 (SO); 1600 (aromatique); 1100 (C–F).



RMN ^1H δ : 7,47 (q, 4H, C_6H_4); 6,16–5,10 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 4,97 (dm, 1H, CHF, $J=48,4$ Hz); 4,04 (m, 2H, CH_2OTs); 2,38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) ppm. RMN ^{19}F δ : -184,4 (dddd, 1F, $J=48,4$ Hz, 14,6 Hz, 25,2 Hz, 20,2 Hz, 2,7 Hz) ppm. SM: 244 (M^{+} , 0,18); 224 (M–HF, 0,15); 155 (Ts, 75,00); 91 (100,00); 72 (M–HOTs, 21,67).

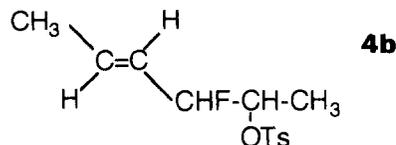


RMN ^1H δ : 7,50 (q, 4H, C_6H_4); 6,23–5,00 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 4,04 (d, 2H, CH_2OTs , $J=19,0$ Hz); 2,43 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$); 1,43 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CF}$, $J=22,4$ Hz) ppm. RMN ^{19}F δ : -154,8 (m, 1F) ppm. SM: 258 (M^{+} , 0,12); 239 (M–F, 0,21); 155 (50,77); 91 (100,00); 86 (M–HOTs, 47,19).

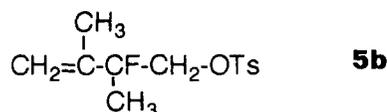


RMN ^1H δ : 7,53 (m, 4H, C_6H_4); 5,67–5,00 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 4,63 (dd, 1H, CHOTs, $J=13,6$ Hz, 7,2 Hz);

2,43 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$); 1,29 (d, 6H, 2 CH_3 , $J=21,4$ Hz) ppm. RMN ^{19}F δ : -148,0 (dh, 1F, $J=21,4$ Hz, 13,6 Hz) ppm. SM: 272 (M^{+} , 0,32); 252 (0,93); 155 (83,18); 91 (100,00).



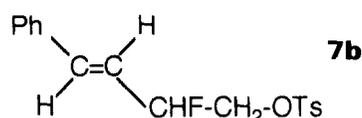
RMN ^1H δ : (érythro + thréo): 7,52 (m, 4H, C_6H_4); 6,00–5,33 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 4,75 (m, 1H, CHF); 4,66 (m, 1H, CHOTs); 2,43 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$); 1,67 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J=5,0$ Hz); 1,27 (d, 3H, CH_3COTs , $J=6,0$ Hz) ppm. RMN ^{19}F δ : (thréo): -179,4 (d large, 1F, $J=47,6$ Hz) ppm. RMN ^{19}F δ : (érythro): -182,3 (d large, 1F, $J=46,4$ Hz) ppm. SM: 272 (M^{+} , 0,34); 155 (78,37); 91 (100,00).



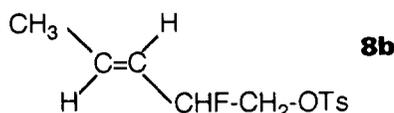
RMN ^1H δ : 7,49 (q, 4H, C_6H_4); 5,00 (s large, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); 4,03 (d, 2H, CH_2OTs , $J=20,0$ Hz); 2,43 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$); 1,67 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}$); 1,40 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CF}$, $J=21,0$ Hz) ppm. RMN ^{19}F δ : -153,0 (m, 1F) ppm. SM: 253 (M–F, 0,53); 252 (M–HF, 2,73); 155 (84,33); 100 (M–HOTs, 52,49); 91 (87,55); 87 (M– CH_2OTs , 100,00).



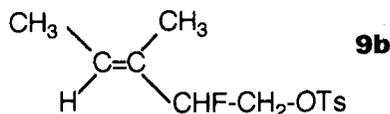
RMN ^1H δ : 7,56 (q, 4H, C_6H_4); 6,10–5,55 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 4,93 (dm, 1H, CHF, $J=49,7$ Hz); 4,63 (m, 1H, CHOTs); 2,46 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$); 1,97 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$) ppm. RMN ^{19}F δ : -176,2 (d large, 1F, $J=49,7$ Hz) ppm. SM: 270 (M^{+} , 0,28); 250 (M–HF, 3,56); 155 (65,34); 98 (M–HOTs, 53,20); 91 (100,00).



RMN ^1H δ : 7,50 (q, 4H, C_6H_4); 7,25 (s, 5H, Ph); 6,66–5,93 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 5,15 (dm, 1H, CHF, $J=49,0$ Hz); 4,15 (dd, 2H, CH_2OTs , $J=21,0$ Hz, 5,0 Hz); 2,36 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) ppm. RMN ^{19}F δ : -185,9 (dm, 1F, $J=49,0$ Hz) ppm. SM: 300 (M–HF, 0,19); 155 (63,46); 148 (5,16); 91 (100,00); 77 (29,08).



RMN ^1H δ : 7,53 (m, 4H, C_6H_4); 6,06-5,30 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 4,97 (dm, 1H, CHF , $J=48,4$ Hz); 4,05 (dd, 2H, CH_2OTs , $J=20,0$ Hz, 5,0 Hz); 2,43 (s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$); 1,66 (d, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$, $J=6,5$ Hz) ppm. RMN ^{19}F δ : -183,3 (dm, 1F, $J=48,4$ Hz) ppm. SM: 258 (M^+ ; 0,23); 155 (62,13); 91 (100,00); 86 (35,78).



RMN ^1H δ : 7,46 (q, 4H, C_6H_4); 5,56 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); 4,88 (dt, 1H, CHF , $J=47,2$ Hz, 5,0 Hz); 4,08 (dd, 2H, CH_2OTs , $J=19,0$ Hz, 5,0 Hz); 2,44 (s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$); 1,55 (m, 6H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$) ppm. RMN ^{19}F δ : -177,2 (dt, 1F, $J=47,0$ Hz, 19,0 Hz) ppm. SM: 252 ($\text{M}-\text{HF}$, 1,78); 155 (68,39); 100 ($\text{M}-\text{HOTs}$, 43,56); 91 (100,00).

Bibliographie

- [1] G. Farges et A. Kergomard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 51.
- [2] J. Cantacuzene, R. Jantzen et D. Ricard, *Tetrahedron*, 28 (1972) 717.
- [3] M. Shimizu et H. Yoshioka, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 4101.
- [4] J. Ichihara et T. Hanafusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1848.
- [5] N. Yoneda, *Tetrahedron*, 47 (1991) 5329.
- [6] M.W. Hager et D.C. Liotta, *Tetrahedron Lett.*, 33 (1992) 7083.
- [7] D. Landini, D. Albanese et M. Penso, *Tetrahedron*, 48 (1992) 4163.
- [8] A.A. Nikitendo, B.M. Arshava, I.E. Mikerin et Y.E. Raifeld, *Tetrahedron Lett.*, 33 (1992) 7087.
- [9] F. Ammadi, M.M. Chaabouni, H. Amri et A. Baklouti, *Synth. Commun.*, 23 (1993) 2389.
- [10] G. Aranda, J. Jullien et A. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1890.
- [11] M. Muehlbacher et C.D. Poulter, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 1026.
- [12] A. Baklouti et A. Hedhli, *J. Soc. Chim. Tunisie*, (1993) 283.
- [13] E.J. Corey et M. Caykovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1353.