

I. Synthèse et caractérisations du (méthyl-2 oxazolinium-1,3)-3 propanesulfonate

A. Forestière et B. Sillion*

Laboratoire de Synthèse Organique de l'Institut Français du Pétrole C.E.D.I. BP n° 3 69390 Vernaison, France

Reçu le 10 mai 1979

L'addition de la méthyl-2 oxazoline-1,3 (**1a**) sur la propanesultone-1 (**3**) (**2**) conduit à un composé ionique de type sulfobétaïne **4a** que nous avons caractérisé par spectroscopie. La structure proposée est confirmée par quelques réactions chimiques de ce composé.

J. Heterocyclic Chem., **17**, 1381 (1980).

Les structures hétérocycliques du type dihydro-4,5 oxazole-1,3 (oxazoline-1,3) présentent plusieurs types de réaction.

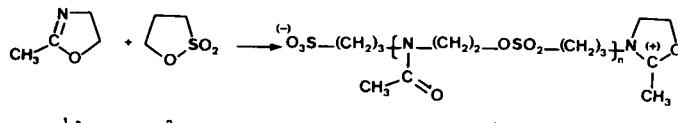
schéma 1



A l'état libre, l'oxazoline-1,3 est un nucléophile par l'azote, capable de substituer les bons groupes partants (1). Meyers et coll. (2) utilisent cette structure à la fois comme groupe protecteur des acides carboxyliques et comme groupe activateur de la fonctionnalisation des substituants en position 2. Lorsque l'oxazoline est quaternarisée, l'hétérocycle devient électrophile et peut alors réagir au niveau du carbone 2 ou du carbone 5 (1) selon la nature du nucléophile qui lui est opposé. Nous avons pu montrer récemment (3) que le complexe [2:1] chlorure d'aluminium-oxazoline-1,3 réagit sur le benzène pour conduire aux phényl-2 éthylamines acylées par rupture de la liaison oxygène-carbone C₅.

Le caractère nucléophile du cycle oxazoline-1,3 puis électrophile du sel d'oxazolinium-1,3 a été mis à profit pour expliquer la polymérisation cationique et/ou covalente (4) de cet hétérocycle. Plus récemment, ce caractère ambivalent a été exploité par l'équipe de Saegusa pour développer un nouveau concept de polymérisation alternée entre les imino-éther-1,3 cycliques et certains réactifs électrophiles (5). L'un des premiers exemples proposés pour ce type de copolymérisation est basé, (6), sur la condensation dans le diméthylformamide à 130° de la méthyl-2 oxazoline-1,3 (**1a**) sur le dioxy-2,2 oxathiolane-1,2 (**2**) qui conduirait au copolymère alterné (**3**) par l'intermédiaire supposé du (méthyl-2 oxazolinium-1,3)-3 propanesulfonate (**4a**).

schéma 2



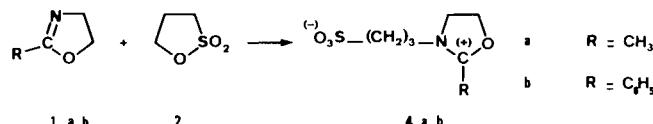
3

Or la sulfobétaïne **4a** n'a pas été isolée par les auteurs (6). Dans le cadre de ce travail, nous décrivons ce composé et nous montrons aussi qu'il ne se polymérise pas dans les conditions décrites par Saegusa et coll. (6).

Analyse et discussion des résultats.

La réaction d'un mélange équimoléculaire de méthyl-2 oxazoline-1,3 (**1a**) avec la propanesultone-1 (**3**) (**2**) conduit, avec un bon rendement, au composé **4a**

schéma 3



1 a, b 2

4 a, b

La structure proposée est en accord avec l'analyse centésimale et les résultats de spectrographie ir et rmn du proton. Nous avons, en outre, comparé les spectres de **4a** avec ceux du toluènesulfonate de *N*-méthyl-2 oxazolinium-1,3 (**5**) (7) et du (pyridinium-1)-3 propanesulfonate (**6**) (voir la partie expérimentale).

La sulfobétaïne **4a** s'hydrolyse avec un rendement élevé dans l'eau en azonia-4 hydroxy-6 hexanesulfonate (7). Si l'hydrolyse est conduite de manière plus douce, on peut isoler le dérivé acétyle **8a** de l'alcool **7**. Le composé **7** a été obtenu par synthèse indépendante et résulte de l'action de l'acétone-2 éthanol sur la propanesultone-1 (**3**) (**2**) selon (8). Le composé **8a** est obtenu par acétylation directe de l'alcool **7**.

La sulfobétaïne **4b**, très hygroscopique n'a pu être isolée pure par action de la phényl-2 oxazoline-1,3 (**1b**) sur la propanesultone-1 (**3**) (**2**) et a été directement transformée en benzoxyloxy-6 azonia-4 hexanesulfonate (**8b**). Ce dernier composé a été obtenu indépendamment par benzylation de l'alcool **7**.

La sulfobétaïne **4a** réagit avec la pyridine dans le *N*-méthyl acétamide pour conduire au sel de pyridinium **9**. Cette réaction s'apparente à celle décrite par Kagiya (9) dans le cas du perchlorate de *N*-méthyl phényl-2 oxazolinium-1,3 (**10**) qui conduit sous l'action de la pyridine au sel de pyridinium **11**.

schéma 4

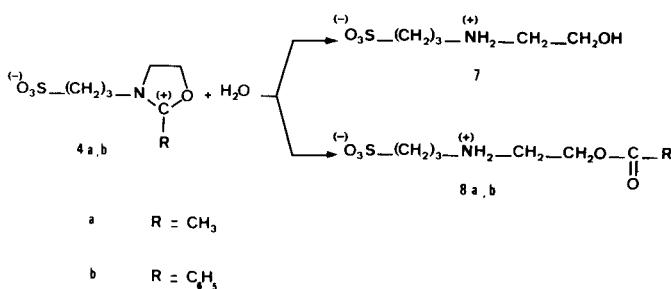
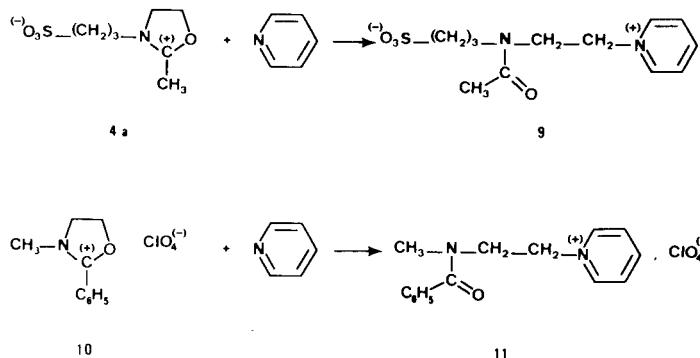


schéma 5



Toutes les tentatives pour réaliser l'homopolymérisation de la sulfobétaïne **4a** dans les conditions décrites dans la référence (6) ont échoué. Le produit **4a** a toujours été retrouvé inchangé et aucun polymère de structure **3** n'a pu être isolé.

L'obtention des sulfobétaïnes **4** s'apparente aux réactions des amines tertiaires sur la propanesultone, décrites par l'équipe de Yamashita (10).

Si l'on examine le comportement du sel interne d'oxazolinium-1,3 vis-à-vis des nucléophiles, il nous faut considérer deux cas. Si l'attaque se fait par l'eau, base dure (11), l'addition se fait très probablement sur le carbone en position 2 de l'hétérocycle (12). Ceci explique la formation des esters **8a** et **8b** puisqu'en effet, l'attaque sur le carbone en position 5 conduirait aux *N*-(hydroxy-2 éthyl) amides stables dans ces conditions.

Dans le cas de l'addition de la pyridine, base molle (11), l'attaque se produit sur le carbone en position 5 mais il est alors nécessaire d'utiliser un solvant très dissociant et capable de donner des liaisons hydrogènes comme le *N*-méthyl acétamide ($\epsilon_{32^\circ} = 191,3$ (13)) pour compenser l'intense association interne (10) de ces sulfobétaïnes.

C'est cette association interne qui affaiblit la réactivité de nos sulfobétaïnes si on les compare à d'autres sels d'oxazolinium-1,3 réactifs dans des milieux moins dissociants (1), (3) et (5).

Cet effet explique enfin l'absence de l'homopolymérisation dans le DMF de la sulfobétaïne **4a**.

Nous avons étudié et nous décrirons prochainement les conditions dans lesquelles la sulfobétaïne **4a** ne se polymérise pas mais peut initier la polymérisation de la méthyl-2 oxazoline-1,3 (**1a**) et de la propanesultone-1 (**3**) (**2**).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin Elmer 257 et les spectres RMN du proton sur un appareil R-24 Hitachi-Perkin Elmer. Les points de fusion indiqués ont été déterminés sur un banc Kofler.

Méthyl-2 oxazoline-1,3 (**1a**).

Ce composé a été préparé selon Seeliger (14).

Phényl-2 oxazoline-1,3 (**1b**).

Ce composé est aussi obtenu par la méthode de Seeliger (14).

Dioxy-2,2 oxathiolane-1,2 ou propanesultone-1 (**3**) (**2**).

Nous avons utilisé un produit commercial Schuchardt. Ce produit a toujours été bidistillé avant son emploi, Eb 130°/10 Torrs.

(Méthyl-2 oxazolinium-1,3)-3 propanesulfonate (**4a**).

On agite un mélange de 20 mmoles, soit 2,4 g de propanesultone-1 (**3**) (**2**) et 20 mmoles, soit, 1,7 g de méthyl-2 oxazoline-1,3 (**1a**) dans 10 ml de diméthylformamide ou de chlorobenzène pendant 24 heures à température ambiante. La sulfobétaïne **4a** qui a précipité est alors filtrée et lavée au pentane. On obtient 3,5 g de **4a** (Rdt = 87%), F = 236°; IR (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 1670 (C=O); 1180 et 1040 (sulfonate ionique); RMN (deutériométhanol): δ ppm (2,15 (quintuplet 2H), 2,5 (singulet 3H), 2,9 (triplet 2H), 3,9 (triplet 2H), 4,15 (triplet 2H), 4,95 (triplet 2H).

Anal. Calculé pour C₈H₁₃NO₄S (M = 207,2): C, 40,6; H, 6,3; N, 6,8. Trouvé: C, 40,3; H, 6,3; N, 7,0.

Toluènesulfonate de *N*-méthyl méthyl-2 oxazolinium-1,3 (**5**).

Ce sel a été décrit par Saegusa (7). Les caractéristiques spectroscopiques de ce composé sont les suivantes; IR (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 1685 (C=N), 1283 (C-O-C); RMN (deutériométhacrylonitrile): δ ppm 2,3 (singulet 3H), 3,2 (singulet 3H), 4,06 (triplet 2H), 4,80 (triplet 2H).

(Pyridinium-1)-3 propanesulfonate (**6**).

On agite magnétiquement pendant 1 heure, à température ambiante, un mélange de 4,9 mmoles, soit (0,6 g) de propanesultone-1 (**3**) (**2**) et 3 ml de pyridine sèche. Le mélange est alors additionné de 20 ml d'éther sec et le précipité formé est filtré. Le produit est alors recristallisé du mélange éthanol-eau (90-10) puis séché à l'étuve sous vide. On obtient 0,98 g de **6** (Rdt = 98%), F = 274°; IR (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 1620 (aromatique); 1190 et 1040 (sulfonate ionique); RMN (eau deutériée): δ ppm 2,4 (quintuplet 2H), 2,9 (triplet 2H), 4,7 (triplet 2H), 7 à 8,7 (multiplet 5H).

Anal. Calculé pour C₈H₁₁NO₄S (M = 201): C, 47,7; H, 5,4; N, 6,9. Trouvé: C, 47,5; H, 5,4; N, 7,1.

Azonia-4 hydroxy-6 hexanesulfonate (**7**).

Méthode 1:

On chauffe au reflux pendant 2 heures une solution de 8,2 mmoles, soit, 1,7 g de la sulfobétaïne **4a** dans 20 ml d'eau. Le mélange est ensuite évaporé sous vide et on obtient un solide blanc que l'on recristallise dans l'éthanol. On isole 1,8 g (Rdt = 100%) de **7**; F = 180°; IR (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 3310 (OH), 3190 et 2840 (NH), 1160 et 1045 (sulfonate ionique); RMN (eau deutériée): δ ppm 2 (quintuplet 2H), 3 (multiplet 6H), 3,5 (triplet 2H).

Anal. Calculé pour C₈H₁₃NO₄S (M = 183,2): C, 32,8; H, 7,1; N, 7,6. Trouvé: C, 32,7; H, 6,9; N, 7,5.

Méthode 2:

Dans 100 ml d'éthanol, on place 0,2 mole, soit 12 g d'amino-2 éthanol distillé fraîchement. On additionne alors lentement en agitant une solution de 0,2 mole, soit 24 g de propanesultone-1 (3) (2) dans 20 ml d'éthanol. On observe, 10 minutes après la fin de l'addition, un fort échauffement du mélange et la précipitation d'un produit blanc. Le mélange revient lentement à la température ambiante. On récupère par filtration 29 g de produit qu'on recristallise dans l'éthanol (Rdt = 80%), F = 181-183°; ir et rmn identiques aux précédents.

Acétoxy-6 azonia-4 hexanesulfonate (8a).

Méthode 1:

On place 18,4 mmoles, soit 3,8 g de sulfobétaïne 4a dans 20 ml d'éthanol additionné de 2 ml d'eau. On obtient ainsi une solution homogène qui est agitée 3 heures à température ambiante. On observe la précipitation lente d'un solide blanc qui est filtré puis lavé au benzène et enfin au pentane. On obtient 2,9 g de 8a qu'on recristallise de l'éthanol (Rdt = 70%), F = 163°; ir (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 1745 et 1725 (C=O), 1245 (C-O-C), 1160 et 1030 (sulfonate ionique); rmn (deutériométhanol): δ ppm 2 (quintuplet 2H), 2,05 (singulet 3H), 2,8 à 3,4 (multiplet 6H), 4,3 (triplet 2H).

Anal. Calculé pour C₈H₁₄NO₅S (M = 225,2): C, 37,3; H, 6,7; N, 6,2. Trouvé: C, 37; H, 6,6; N, 5,7.

Méthode 2:

On agite à 80° un mélange de 16,4 mmoles, soit 3 g d'azonia-4 hydroxy-6 hexanesulfonate (7), de 10 ml de chlorure d'acétyle et de 20 ml d'acétonitrile sec. Après 4 heures, le solide blanc en suspension est filtré, séché puis recristallisé de l'éthanol absolu. On obtient 1,8 g d'ester 8a (Rdt = 48%), F = 163°; spectres ir et rmn identiques aux précédents.

Benzoyloxy-6 azonia-4 hexanesulfonate (8b).

Méthode 1:

On agite une nuit à la température ambiante un mélange de 20 mmoles, soit 2,4 g de propanesultone-1 (3) (2) et 20 mmoles, soit 3 g de phénol-2 oxazoline-1,3 (1b). L'addition au mélange de 20 ml d'éther provoque l'apparition d'un précipité très hygroscopique qu'on filtre et séche. Ce produit, très collant, environ 1 g, est recristallisé du mélange alcool-eau (99-1) et fournit directement l'ester sous forme non hygroscopique. On obtient 1 g de 8b (Rdt = 18%), F = 250°; ir (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 1730 (C=O), 1280 (C-O-C), 1160 et 1030 (sulfonate ionique); rmn (deutériodiméthylsulfoxyde) δ ppm: 2 (quintuplet 2H), 2,7 à 3,4 (multiplet 6H), 4,4 (triplet 2H), 7,6 (multiplet 3H), 8 (multiplet 2H).

Anal. Calculé pour C₁₂H₁₇NO₅S (M = 287,3): C, 50,1; H, 5,9; N, 4,9. Trouvé: C, 49,7; H, 6,1; N, 4,9.

Méthode 2:

On agite à 110° un mélange de 16,4 mmoles, soit 3 g d'azonia-4 hydroxy-6 hexanesulfonate (7) de 5 ml de chlorure de benzoyle et de 20 ml de dioxane sec pendant une nuit. Le solide en suspension est alors filtré et fournit 3,2 g de produit qu'on reprend par l'éthanol à chaud. La partie soluble est le produit de départ 7, environ 0,5 g. L'insoluble est recristallisé dans le mélange éthanol-eau (80-20). On obtient 2 g d'ester 8b (Rdt = 42%), F = 252°; spectre ir et rmn identiques aux précédents.

Acétyl-4 aza-4 (pyridinium-1)-1 hexanesulfonate (9).

On porte 3 heures à 100° puis 1 heure à 120° un mélange agité de 5 ml de N-méthyl acétamide fraîchement distillé, 0,5 ml de pyridine sèche et de 250 mg de (méthyl-2 oxazolinium-1,3)-3 propanesulfonate (4a). Après refroidissement, la solution obtenue est jetée dans 30 ml d'éther anhydre et on voit décanter une pâte blanche collante qu'on reprend par du chloroforme. Il se forme une poudre blanche qu'on recristallise de l'éthanol absolu, F = 236°, ir (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 1630

(C=O), 1190 et 1045 (sulfonate ionique); rmn (deutériométhanol): δ ppm 2 (singulet + quintuplet 3H + 2H), 2,9 (triplet 2H), 3,6 (triplet 2H), 4 (triplet 2H), 4,85 (triplet 2H), 8,1 à 9,05 (multiplet 5H).

Anal. Calculé pour C₁₂H₁₄N₂O₅S, 1,5 H₂O (M = 313): C, 46,0; H, 6,7; N, 8,9. Trouvé: C, 46,0; H, 6,2; N, 8,9.

Essai d'homopolymérisation du (méthyl-2 oxazolinium-1,3)-3 propanesulfonate (4a).

Si l'on chauffe dans les conditions d'obtention du copolymère alterné 3a décrit par Saegusa (6), 1 g de sulfobétaïne 4a dans 4 ml de diméthylformamide pendant 24 heures à 130°, en ampoule scellée, on n'observe aucune solubilisation du produit et après sa récupération quantitative par filtration, ce dernier présente des spectres ir et rmn identiques à ceux de la sulfobétaïne 4a de départ ainsi qu'un point de fusion inchangé.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1a) R. H. Wiley et L. L. Bennett, Jr., *Chem. Rev.*, **44**, 447 (1949);
 - (b) W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier et H. Hellmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5**, 875 (1966); (c) J. A. Frump, *Chem. Rev.*, **71**, 483 (1971).
 - (2) A. I. Meyers et E. D. Mihelich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 270 (1976).
 - (3) A. Forestière et B. Sillion, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C*, **284**, 897 (1977).
 - (4a) T. Saegusa et S. Kobayashi, "International Review of Science, Physical Chemistry," Series Two, Vol. **8**, C. E. H. Bawn, Ed., Butterworths, London, 1975, p. 153; (b) T. Saegusa, *Encycl. Polym. Sci. Technol., Suppl.*, **1**, 220 (1976).
 - (5a) T. Saegusa, *Pure Appl. Chem.*, **39**, 81 (1974); (b) T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, **175**, 1199 (1974); (c) T. Saegusa, *Chem. Technol.*, **15**, 295 (1975); (d) T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, H. Ikeda, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A**, **9**, 641 (1975); (e) T. Saegusa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 826 (1977).
 - (6a) T. Saegusa, H. Ikeda, S. Hirayanagi, Y. Kimura et S. Kobayashi, *Macromolecules*, **8**, 259 (1975); (b) Japanese Patent 75 39 395; *Chem. Abstr.*, **84**, 60199r (1976); (c) Japanese Patent 75 39 396; *Chem. Abstr.*, **84**, 44951z (1976).
 - (7) T. Saegusa, H. Ikeda et H. Fujii, *Polym. J.*, **4**, 87 (1973).
 - (8) C. H. F. Allen, C. F. Murphy et W. E. Yoerger, *Anal. Chem.*, **37**, 156 (1965).
 - (9) T. Kagiya, T. Matsuda, M. Nakato, R. Hirata, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A6**, **8**, 1631 (1972).
 - (10a) S. Hashimoto et T. Yamashita, *Kobunshi Kagaku*, **27**, 400 (1970); *Chem. Abstr.*, **73**, 110191c (1970); (b) S. Hashimoto et T. Yamashita, *Polym. J.*, **6**, 238 (1974); (c) S. Hashimoto et T. Yamashita, *ibid.*, **8**, 15 (1976).
 - (11) Tse Lok Ho "Hard and soft acids and bases," "Principle in Organic Chemistry," Academic Press New York, San Francisco, London, 1977.
 - (12a) P. Allen et J. Ginox, *J. Org. Chem.*, **28**, 2759 (1963); (b) P. Delongchamps, S. Dubé, C. Lebreux, D. R. Patterson et R. J. Taillefer, *Can. J. Chem.*, **53**, 2791 (1975).
 - (13) J. A. Riddick et W. B. Bunker "Organic Solvents," "Technics of Chemistry," Vol. 2, Wiley Interscience, 1970.
 - (14) W. Seeliger et H. Witte, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 287 (1972).
- English Summary.
- The reaction of 2-methyl-1,3-oxazoline and 1-(3)propanesultone gives an ionic compound which is characterized by spectroscopic means. The proposed structure is supported by its chemical properties.