

This article was downloaded by:  
On: 28 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### Les Sels de Bismuth (III) Comme Catalyseurs Dans la Reaction D'ouverture Des Epoxydes Par Les Amines

Adyl Oussaid<sup>a</sup>; Bernard Garrigues<sup>a</sup>; Boualem Oussaid<sup>b</sup>; Fatima Benyaquad<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France <sup>b</sup> Département de Chimie, Université Mohammed I, Maroc

Online publication date: 27 October 2010

**To cite this Article** Oussaid, Adyl , Garrigues, Bernard , Oussaid, Boualem and Benyaquad, Fatima(2002) 'Les Sels de Bismuth (III) Comme Catalyseurs Dans la Reaction D'ouverture Des Epoxydes Par Les Amines', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 10, 2315 — 2320

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500214113

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500214113>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.



## LES SELS DE BISMUTH (III) COMME CATALYSEURS DANS LA REACTION D'OUVERTURE DES EPOXYDES PAR LES AMINES

*Adyl Oussaid,<sup>a</sup> Bernard Garrigues,<sup>a</sup> Boualem Oussaid,<sup>b</sup> et Fatima Benyaquad<sup>b</sup>*

*Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France<sup>a</sup> et Département de Chimie, Université Mohammed I, Maroc<sup>b</sup>*

(Received March 13, 2001; accepted April 26, 2001)

*$\text{BiCl}_3$  and  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  catalyze the opening of epoxides (**1–7**) by amines (**8–12**). High regioselectivities are observed.  $\text{BiCl}_3$  et  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  catalysent la réaction d'ouverture des époxydes (**1–7**) par les amines (**8–12**). La réaction est fortement régiosélective.*

**Keywords:** Bismuth (III) chloride; bismuth (III) triflate; epoxides

Les  $\beta$ -aminoalcools constituent une classe de dérivés importants très répandus parmi les produits naturels. Certains d'entre eux jouant même un rôle déterminant dans le domaine de la chimie thérapeutique, de part leur activité biologique.

De multiples voies de synthèse de ces aminoalcools ont été décrites mais la plupart d'entre elles, basées sur les réactions d'ouverture des époxydes par les amines, ne peuvent s'effectuer que dans des conditions opératoires contraignantes (chauffage prolongé en tube scellé, excès d'amines) qu'impose le faible pouvoir nucléophile de ces amines.<sup>1–4</sup>

De telles difficultés sont surmontées par l'utilisation de catalyseurs utilisés en quantité catalytique variable: 2% ( $\text{COCl}_2$ ),<sup>5</sup> 5% ( $\text{Cr}(\text{N-tBu})_2$ ),<sup>6</sup>  $\text{SmI}_2$ ,<sup>7,8</sup>  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  ou  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ ,<sup>9</sup> 10% ( $\text{SmI}_3$ ),<sup>10</sup> de 5 à 50% ( $\text{LiOTf}$ ),<sup>11</sup>  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ ,<sup>12–14</sup> 1 équivalent ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{LiBF}_4$ ),<sup>15</sup> ou enfin 1,5 équivalent ( $\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$ ).<sup>16–18</sup>

La régiosélectivité de cette réaction d'ouverture des époxydes par les amines a été très étudiée. La réaction est soit 100% régiosélective

Address correspondence to B. Garrigues, Hétérochimie Fond et Appliquée, Université Paul Sabatier, 118, Route de Narbonne, F-31062, Toulouse Cédex, France. E-mail: garriguesbernard@hotmail.com

**TABLEAU I** Réactions des Époxydes Avec Les Nucléophiles Catalysées par  $\text{BiCl}_3$  ou  $\text{Bi(OTf)}_3$  au bout de 24 Heures

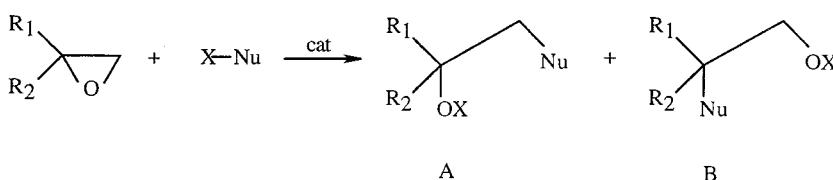
Entrée	Époxyde	Nucléophile (3 eq)	Catalyseur (%)	Produit majoritaire	% des régioisomères	Rdt (%)
1	1	8	$\text{BiCl}_3$ 0,5 $\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{MeCHOHCH}_2\text{NHET}$	100/0	88
2	1	11	$\text{BiCl}_3$ 0,5 $\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{MeCHOHCH}_2\text{N(pip)}$	100/0	87
3	1	11	$\text{BiCl}_3$ 0,5 $\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{MeCHOHCH}_2\text{N(pip)}$	100/0	61
4	1	12	$\text{BiCl}_3$ 0,5 $\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{MeCHOHCH}_2\text{N(mor)}$	100/0	94
5	1	12	$\text{BiCl}_3$ 0,5 $\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{MeCHOHCH}_2\text{N(mor)}$	100/0	97
6	2	11	$\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{PrCHOHCH}_2\text{N(pip)}$	100/0	79
7	2	11	$\text{BiCl}_3$ 1	$\text{PrCHOHCH}_2\text{N(pip)}$	100/0	57
8	2	12	$\text{Bi(OTf)}_3$ 0,35	$\text{PrCHOHCH}_2\text{N(mor)}$	100/0	90
9	2	12	$\text{BiCl}_3$ 1	$\text{PrCHOHCH}_2\text{N(mor)}$	100/0	62
10	3	11	$\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{HexCHOHCH}_2\text{N(pip)}$	100/0	95
11	4	12	$\text{BiCl}_3$ 1	$\text{iPrOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N(mor)}$	100/0	76
12	5	9	$\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{PhOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{(NHi-Pr)}$	100/0	84
13	6	11	$\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{Me}_2\text{COHCH}_2\text{N(pip)}$	100/0	84
14	6	11	$\text{BiCl}_3$ 0,1	$\text{Me}_2\text{COHCH}_2\text{N(pip)}$	100/0	59
15	6	12	$\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{Me}_2\text{COHCH}_2\text{N(mor)}$	100/0	81
16	6	12	$\text{BiCl}_3$ 1	$\text{Me}_2\text{COHCH}_2\text{N(mor)}$	100/0	57
17	7	10	$\text{Bi(OTf)}_3$ 0,1	$\text{PhCMeOHCH}_2\text{NHtBu}$	100/0	79

comme c'est le cas avec  $\text{Ti}(\text{O-i Pr})_4$ ,<sup>16-18</sup>  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{MgClO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ,<sup>19</sup>  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{LiBF}_4$ <sup>15</sup> ou  $\text{CoCl}_2$ ,<sup>5</sup> soit faiblement régiosélective avec  $\text{SmI}_3$ <sup>10</sup> ou  $\text{Cr}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2$ .<sup>6</sup>

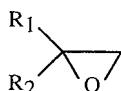
Enfin, suivant la nature des réactifs, la régiosélectivité varie de très élevée à faible. avec  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ ,<sup>12,13</sup>  $\text{SmI}_2$ ,<sup>7,8</sup>  $\text{LiOTf}$ .<sup>11</sup>

Des travaux, en particulier de notre laboratoire, sur les dérivés du bismuth (III), ont rapporté leur activité catalytique en tant qu'acides de Lewis dans des réactions très variées telles que les réactions d'acylation de Friedel-Craft,<sup>19,20</sup> d'énoxysilanes,<sup>21</sup> d'allylsilanes,<sup>22</sup> les réactions d'aldolisation croisée et de Michaël selon Mukaiyama,<sup>23-25</sup> de la ène réaction,<sup>26</sup> de Diels-Alder,<sup>27-30</sup> de Knoevenagel<sup>31</sup> ou de Réformatsky.<sup>32</sup> Par ailleurs, le chlorure de bismuth (III) a été utilisé lors de la chloration d'alcoolos,<sup>33</sup> dans des réactions d'échange d'halogènes<sup>34</sup> et enfin dans la réaction de Barbier.<sup>35</sup>

Les travaux présentés dans ce travail concernent le premier exemple de l'activité catalytique de Bi(OTf)<sub>3</sub> et BiCl<sub>3</sub>, vis-à-vis de la réaction d'ouverture des époxydes. Nous nous sommes intéressés à la régiosélectivité du produit obtenu. Nous avons utilisé les époxydes **1–7** que nous avons fait réagir avec l'éthylamine (**8**), l'isopropylamine (**9**), la tertiobutylamine (**10**), la pipéridine (**11**), la morpholine (**12**) (Tableau I, Schéma 1).



### SCHÉMA 1



- |          |              |                         |
|----------|--------------|-------------------------|
| <b>1</b> | $R_1 = H,$   | $R_2 = CH_3$            |
| <b>2</b> | $R_1 = H,$   | $R_2 = CH_3CH_2CH_2$    |
| <b>3</b> | $R_1 = H,$   | $R_2 = CH_3(CH_2)_5$    |
| <b>4</b> | $R_1 = H,$   | $R_2 = CH_2DCH(CH_3)_2$ |
| <b>5</b> | $R_1 = H$    | $R_2 = CH_2OC_6H_5$     |
| <b>6</b> | $R_1 = CH_3$ | $R_2 = CH_3$            |
| <b>7</b> | $R_1 = CH_3$ | $R_2 = C_6H_5$          |

Ces réactions d'ouverture d'époxydes sont effectuées dans tous les cas dans le pentane à température ambiante. Avec le le trichlorure de de bismuth on opère avec 0.5 ou 1% de catalyseur, tandis qu'avec le triflate de bismuth on n'utilise que 0.1% sauf dans deux cas (0.5%) [entrées 6 et 8].

Dans tous les cas, nous avons fait réagir trois équivalents d'amine. Nous avons observé que l'ouverture des époxydes **1–7** peut être effectuée par différentes amines avec des rendements compris entre 54 et 95% après purification. Dans tous les cas, avec les cinq amines **8–12** la réaction est régiosélective à 100%, l'attaque sur le carbone le moins encombré conduit au composé A.

Enfin, nous avons utilisé une quantité de sels de bismuth comprise entre 0.1 et 1% qui est très inférieure aux autres exemples de la littérature (entre 2% et 100%).

En conclusion, nous avons pu montrer que l'ouverture des époxydes par différentes amines s'effectue en présence de chlorure ou de triflate de bismuth en quantité réellement catalytique. Par ailleurs, la réaction est toujours régiosélective. L'effet catalytique des sels de bismuth que nous avons utilisés peut s'expliquer par le fort caractère oxophile de ce type d'acide de Lewis qui favorise nettement l'attaque de nucléophile.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le triflate de bismuth a été préparé d'après.<sup>36</sup>

### Mode Opératoire Standard

Dans 10 ml de pentane anhydre, on introduit 10 mmol d'époxyde et 30 mmol d'amine à la température ambiante. On rajoute soit 0.1% de Bi(OTf)<sub>3</sub> (sauf entrée 8, 0.35 eq), soit BiCl<sub>3</sub>; soit BiCl<sub>3</sub>: 0.1% (entrée 14), 0.5% (entrée 1, 3, 5), 1% (entrée 7, 9, 11, 16). Au bout de 24 h, on ajoute à la phase organique une solution saturée de bicarbonate de sodium. Après extraction au dichlorométhane, on isole une huile, soit analytiquement pure, soit purifiée sur colonne de silice. La pureté de produit est contrôlée par chromatographie en phase vapeur. Les produits obtenus ont déjà été décrits dans la littérature.<sup>12,37–41</sup>

### Remerciements

Nous remercions le Comité franco-marocain pour son aide financière (AI 218/SM/00).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Müller, Ed., Thieme Verlag, *Stuttgart*, 311 (1957).
- [2] M. Mousseron, J. Julien, and Y. Jolchine, *Bull. Soc., Chim. Fr.*, 757 (1952).
- [3] J. Deyrup and C. Boyer, *J. Org. Chem.*, **34**, 175 (1967).
- [4] P. Crooks and R. Szyndler, *Chem. Ind. (London)*, 1111 (1973).
- [5] J. Iqbal and A. Pandex, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 575 (1990).
- [6] W. Leung, E. Chow, M. Wu, P. Kum, and L. Yeung, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 107 (1995).
- [7] P. Van de Weghe and J. Collin, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1649 (1995).
- [8] J. Collin, N. Giuseppone, and P. Van de Weghe, *Coordination. Chem. Rev.*, **178–180**, 117 (1998).
- [9] G. Sekar and V. Singh, *J. Org. Chem.*, **64**, 287 (1999).
- [10] X. Fu and S. Wu, *Synth. Commun.*, **27**, 1677 (1997).
- [11] J. Augé and F. Leroy, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 715 (1996).
- [12] M. Chini, P. Crotti, L. Favero, F. Macchia, and M. Pineschi, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 433 (1994).
- [13] M. Meguro, N. Asao, and Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2597 (1994).
- [14] Y. Hou, J. Wu, L. Dai, L. Xia, and M. Tang, *Tetrahedron Asym.*, **9**, 1747 (1998).
- [15] M. Chini, P. Crotti, and F. Macchia, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4661 (1990).
- [16] J. Chong and K. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **50**, 1560 (1985).
- [17] M. Caron and K. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **50**, 1557 (1985).
- [18] A. Vidal-Ferran, A. Moyano, M. Pericas, and A. Riera, *J. Org. Chem.*, **62**, 4970 (1997).
- [19] J. R. Desmurs, M. Labrouillère, C. Le Roux, H. Gaspard, A. Laporterie, and J. Dubac, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8871 (1997).
- [20] S. Répichet, C. Le Roux, J. Dubac, and J. R. Desmurs, *Eur. J. Org. Chem.*, **12**, 2743 (1998).
- [21] C. Le Roux, S. Mandrou, and J. Dubac, *Organometallics*, **61**, 3885 (1996).
- [22] C. Le Roux and J. Dubac, *Organometallics*, **15**, 4646 (1996).
- [23] M. Wada, E. Takeichi, and T. Matsumoto, *T. Bull., Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 990 (1991).
- [24] C. Le Roux, H. Gaspard-Iloughmane, and J. Dubac, *J. Org. Chem.*, **58**, 1835 (1993).
- [25] C. Le Roux, H. Gaspard-Iloughmane, and J. Dubac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **130**, 832 (1993).
- [26] L. Peidro, C. Le Roux, A. Laporterie, and J. Dubac, *J. Organomet. Chem.*, **521**, 397 (1996).
- [27] B. Garrigues, F. Gonzaga, H. Robert, and J. Dubac, *J. Org. Chem.*, **62**, 4880 (1997).
- [28] H. Robert, B. Garrigues, and J. Dubac, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1161 (1998).
- [29] H. Laurent-Robert, C. Le Roux, and J. Dubac, *Synlett.*, 1138 (1998).
- [30] B. Garrigues and A. Oussaid, *J. Organomet. Chem.*, **585**, 253 (1999).
- [31] D. Prajapati and J. S. Sandhu, *Chem. Lett.*, 1945 (1992).
- [32] Z. Shen, J. Zhang, H. Zoi, and M. Yang, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2739 (1997).
- [33] B. Boyer, E. Keramane, J. L. Montero, and J. P. Roque, *Synth. Commun.*, **28**, 1737 (1998).
- [34] B. Boyer, E. Keramane, S. Arpin, J. L. Montero, and J. P. Roque, *Tetrahedron*, **55**, 1971 (1999).
- [35] M. Wada, T. Fukuma, M. Morioka, T. Takahashi, and N. Miyoshi, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8045 (1997).
- [36] M. Labrouillère, C. Le Roux, H. Gaspard, A. Laporterie, and J. Dubac, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 285 (1999).
- [37] D. Patrick, L. Truesdale, S. Biller, and K. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **43**, 2628 (1978).

- [38] M. Carri, J. Houmounou, and P. Caubere, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3107 (1985).
- [39] C. Blandy, D. Gervais, and M. Cardenas, *J. Mol. Catal.*, **34**, 39 (1986).
- [40] K. Sutowardoyo, M. Emziane, P. Lhoste, and D. Sinou, *Tetrahedron*, **47**, 1435 (1991).
- [41] M. Mojtabahedi, M. Saidi, and M. Boloutehian, *J. Chem. Res. S.*, 128 (1999).