

REARRANGEMENT DES PHÉNYL-3 DIVINYL-1,2 AZIRIDINES

Mohamed ATTIA, Yvonne GELAS-MIALHE et Roger VESSIERE

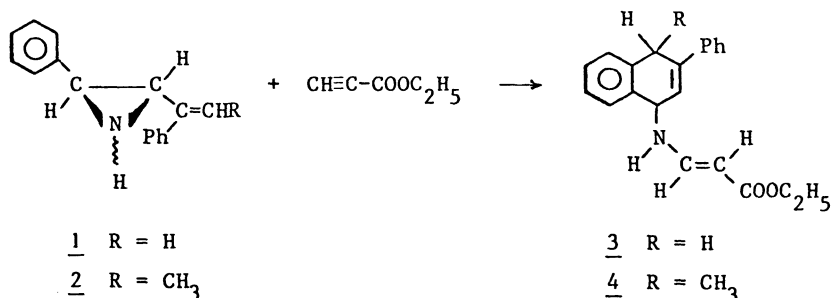
Groupe de Chimie Organique 2, UER Sciences Exactes et Naturelles, Université de Clermont-Ferrand,  
B.P. 45, 63170 AUBIERE, FRANCE

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 71 Boulevard Côte-Blatin, 63000 Clermont-Ferrand, FRANCE

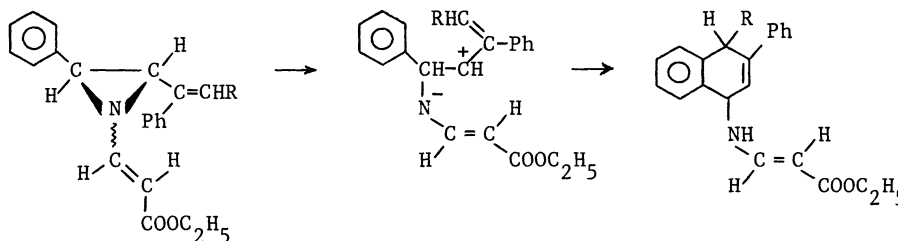
L'addition des phényl-3 vinyl-2 aziridines 1 et 2 au propiolate d'éthyle conduit très vraisemblablement aux phényl-3 divinyl-1,2 aziridines. Ces composés ne sont cependant pas isolés en raison de leur réarrangement en dérivés du dihydro-1,4 naphthalène.

Plusieurs études consacrées à la thermolyse d'aziridines substituées en position -1 par un groupement insaturé et portant un groupement vinyl en position -2 ont montré que ces composés subissent un agrandissement de cycle pour conduire à des dérivés hétérocycliques à 7 atomes (1). La thermolyse des divinyl-2,3 aziridines conduit également à des azépines (2) selon une réaction dont les paramètres d'activation sont fonction de la géométrie de la molécule et des substituants fixés sur la double liaison (2c). Les phényl-3 vinyl-2 aziridines se réarrangent thermiquement, pour leur part, en pyrrolines-2 (2c-3). Dans cette communication nous décrivons le réarrangement de phényl-3 divinyl-1,2 aziridines selon un processus qui ne s'apparente en rien à ceux précédemment mentionnés.

Les vinyl-1 aziridines sont aisément préparées par action des aziridines N-non substituées sur un composé acétylénique activé (4,1a,1f). Au sein de diméthylsulfoxyde (DMSO), cette réaction correspond à une cis addition de l'amine sur la triple liaison (4). La réaction de la phényl-3 vinyl-2 aziridine 1 (5) avec le propiolate d'éthyle est totale après agitation de la solution dans le DMSO pendant 24 heures à 30-40°C. Le produit obtenu après purification par chromatographie sur colonne est identifié au dihydronaphtalène 3. De même, nous avons isolé le composé 4 à partir de la phényl-3 vinyl-2 aziridine 2 (5) :



Les composés 3 et 4 sont identifiés par leurs spectres de RMN et par leurs spectres IR (6). Les phényl-3 divinyl-1,2 aziridines attendues ne sont pas isolées. Il est vraisemblable qu'elles se forment mais qu'elles se réarrangent dès la température ambiante selon le schéma suivant :



L'hétérolyse de la liaison C-2-N est facilitée par la présence de la fonction ester sur le système vinylique fixé en position -1. Une substitution électrophile sur le groupement phényle conduit alors au produit identifié.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) a- E.L. STOGRYN et S.J. BROIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 605.  
 b- P. SCHEINER, *J. Org. Chem.*, 1967, 32, 2628.  
 c- P.G. MENTE, H.W. HEINE et G.R. SCHAROUBIM, *J. Org. Chem.*, 1968, 33, 4547.  
 d- P.G. MENTE et H.W. HEINE, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 3076.  
 e- J. SAULEAU, A. SAULEAU et J. HUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1978, II-97.  
 f- M.A. CALCAGNO et E.E. SCHWEIZER, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 4207.
- (2) a- E.L. STOGRYN et S.J. BROIS, *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 88.  
 b- J.C. POMMELET et J. CHUCHE, *Tetrahedron Letters*, 1974, 3897.  
 c- J.C. POMMELET et J. CHUCHE, *Canad. J. Chem.*, 1976, 54, 1571.
- (3) D. BOREL, Y. GELAS-MIALHE et R. VESSIERE, *Canad. J. Chem.*, 1976, 54, 1590.
- (4) a- J.E. DOLFINI, *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 1298.  
 b- J.C. CHALCHAT, F. THERON et R. VESSIERE, *Bull. Soc. Chim.*, 1970, 711.
- (5) M. ATTIA, Thèse de Doctorat de 3ème Cycle, Clermont-Ferrand, 1978.
- (6) Composé 3 : RMN -  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1,27 ppm (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) ; 4,20 ppm (q,  $J = 7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) ; 3,70 ppm (s large, 1H,  $\text{CH}_2\text{-C=C}$ ) ; 3,85 ppm (s large, 1H,  $\text{CH}_2\text{-C=C}$ ) ; 4,73 ppm (d de pics larges,  $J = 7$  Hz, 1H,  $\text{N-CH}$  ; par addition de  $\text{D}_2\text{O}$  à la solution ce signal est modifié et devient alors un singulet large) ; 5,75 ppm (dd,  $J = 7$  Hz,  $J = 3$  Hz, 1H,  $\text{N-CH=C}$  ; par addition de  $\text{D}_2\text{O}$  à la solution ce signal est transformé en un doublet,  $J = 7$  Hz) ; 6,20 ppm (d,  $J = 7$  Hz, 1H,  $=\text{CH-COOEt}$ ) ; 7,20 à 7,80 ppm (m, 11H, H aromatiques,  $\text{CH=C}$  et  $\text{N-H}$ ) ; IR (film) 1605, 1640, 1690, 3420  $\text{cm}^{-1}$  ; Anal. tr. C 78,90, H 6,65, N 4,31, O 10,13 (calc. pour  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  C 79,00, H 6,58, N 4,39, O 10,03) ; Masse  $m/e$  319 ( $\text{M}^+$ ).
- Composé 4 : RMN -  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1,20 ppm (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ) ; 4,20 ppm (q,  $J = 7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ) ; 1,55 ppm (d,  $J = 7,5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}$ ) ; 4,12 ppm (q,  $J = 7,5$  Hz, 1H,  $\text{CH-CH}_3$ ) ; 4,72 ppm (d de pics larges,  $J = 7,5$  Hz, 1H,  $\text{CH-N}$  ; par addition de  $\text{D}_2\text{O}$  à la solution ce signal devient un doublet,  $J = 1,8$  Hz) ; 5,62 ppm (d,  $J = 6$  Hz, 1H,  $\text{N-CH=}$ ) ; 6,00 ppm (d,  $J = 6$  Hz, 1H,  $\text{CH=CH-COOEt}$ ) ; 7,20 à 7,80 ppm (m, 11H, H aromatiques,  $\text{CH=C}$  et  $\text{N-H}$ ) ; IR (film) 1615, 1640, 1690, 3400  $\text{cm}^{-1}$  ; Anal. Tr. C 79,04, H 6,85, N 4,15, O 9,68 (calc. pour  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  C 79,28, H 6,91, N 4,20, O 9,61).

(Reçu le 16 Avril, 1979)