

Received: October 14, 1983; accepted March 7, 1984

OUVERTURE PAR HF-PYRIDINE DES AZIRIDINES BICYCLIQUES.

II. DERIVES α,β -ETHYLENIQUES DIVERSEMMENT SUBSTITUES

Y. GIRAULT, M. ROUILLARD, M. DECOUZON et M. AZZARO

Laboratoire de Chimie Physique Organique,
Campus Valrose, 06034 Nice Cédex (France)

SUMMARY

The ring opening of three isomeric α,β -ethylenic aziridines by HF-pyridine has been studied. The reaction proceeds, depending on temperature, solvent or structure, either to expected 2-fluoro amines and 4-fluoro allylic amines or to elimination products. A type of Wagner-Meerwein rearrangement was observed and benzene as solvent gave a type of Friedel-Crafts reaction. The steric constraints may explain the differences in the yields of cis and trans addition products. Also, the rigid structures allow the detection of vicinal couplings and the study of configuration and conformation.

RESUME

L'ouverture d'aziridines bicycliques α,β -éthyléniques par HF-pyridine ne permet pas d'accéder, dans tous les cas, aux mélanges de fluoro-2 amines et de fluoro-4 ène-2 amines. Le benzène s'est avéré un réactif non un solvant. Des éliminations et une migration de groupement méthyle ont été observées. Les contraintes stériques peuvent expliquer les différences entre les pourcentages de cis et de trans addition. Les structures rigides obtenues ont permis de mettre en évidence des couplages vicinaux et à longue distance utiles à l'étude des configurations et (ou) conformations.

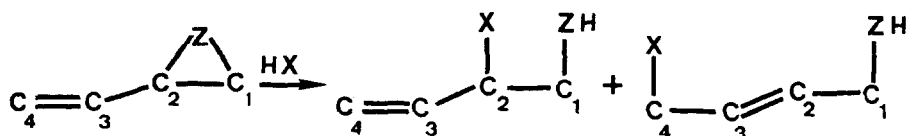
INTRODUCTION

Les oxiranes et les aziridines ont, dans bien des cas, des comportements similaires, en particulier lors des réactions d'addition conduisant à l'ouverture du cycle à trois chaînons par coupure d'une des liaisons C-Z (Z = O ou NH). Nous avons ainsi démontré que la règle de Fürst et Plattner

[1] relative à l'ouverture acide d'époxydiolides, s'applique à la formation de fluoro-2 amines par action de HF-pyridine sur des épimino cyclohexanes isomères [2]. Pour ces dérivés cycliques saturés, nous avons observé uniquement des composés d'ouverture de type trans et une très grande sensibilité de cette ouverture à la stéréochimie des composés de départ. Inversement, des cis fluoro-2 amines ont été obtenues par ouverture d'aziridines C-phénylé [3,4]. Nous nous proposons donc d'étudier l'influence d'une insaturation en α d'un des carbones du petit cycle azoté, sur le type d'ouverture par action de HF-pyridine. Afin de mettre en relief l'importance de la stéréochimie du composé de départ, nous avons retenu des aziridines bicycliques α, β -éthyléniques isomères (1, 2, 3), de squelette voisin de celui de la série saturée déjà décrite. Ces aziridines, initialement obtenues par réduction des oximes Z et E de l'isophorone [5], ont vu leur rendement très nettement amélioré grâce à l'utilisation des iodures de N,N,N-triméthyl hydrazonium [6].

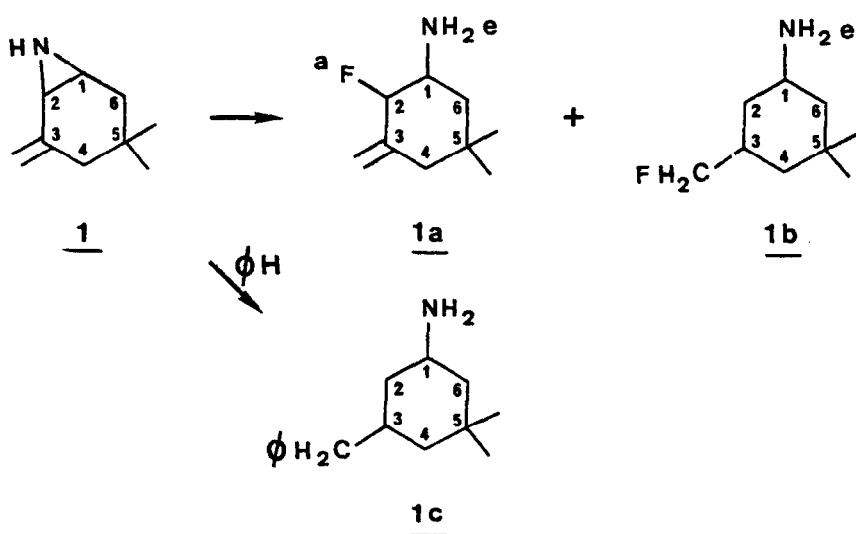
RESULTATS

Les aziridines vinyliques possèdent comme les époxydes correspondants deux sites C2 et C4 où peut se produire une addition électrophile.



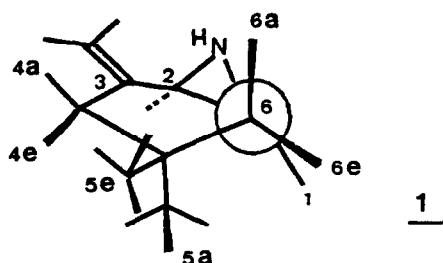
Ce type de réactivité découle directement de la présence de l'insaturation. En série saturée [2], les deux types d'ouverture α et β prennent en compte la coupure possible de la liaison C1-Z. Ici, seul le clivage C2-Z est observé en raison de la stabilisation par la double liaison de la charge positive en résultant. De même, l'addition de type -1,4 procède d'un déplacement de cette charge en position allylique. Récemment, une étude sur l'hydrolyse de vinyl époxydes à différents pH a permis de mettre en évidence la formation de cis et trans diols-1,2 et -1,4 en milieu acide avec une prépondérance marquée pour les dérivés de type trans [7]. Une seule

aziridine monocyclique, de type α,β -éthylénique, a été soumise à HF-pyridine, la diméthyl-1,1 phényl-2 vinyl-2 aziridine [4a] ; l'attaque sur le C2 est prépondérante (68%) en raison de la très grande stabilisation de la charge sur le carbone due aux effets joints de la double liaison et du cycle aromatique. Nous nous proposons d'étudier la réactivité de chaque aziridine en examinant la compétition des additions -1,2 et -1,4, les ouvertures *cis* et *trans* et l'importance d'autres types de réaction prévisibles ou inattendues.



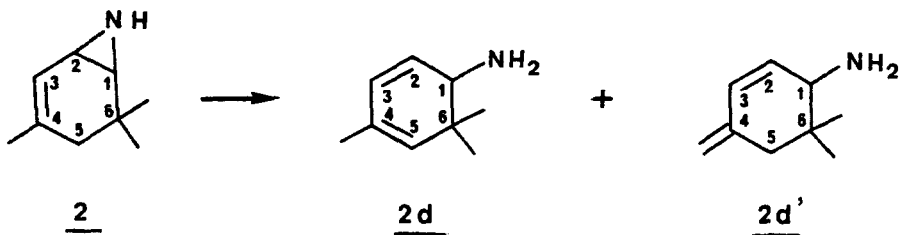
Composé **1** : Epimino-1.2 diméthyl-5,5 méthylène-3 cyclohexane.

L'aziridine **1** donne avec un bon rendement deux amines fluorées **1a** et **1b** lorsque l'addition de HF-pyridine est réalisée dans l'hexane. Par analogie avec les époxydes [7], nous pouvions espérer la formation de trois amines fluorées, les deux premières résultant de l'addition -1,2 *cis* et *trans*, la troisième correspondant à l'addition -1,4 sur la liaison exocyclique pour laquelle les dérivés d'addition *cis* et *trans* sont identiques. En fait, seule une *cis* addition est observée lors de l'addition -1,2.



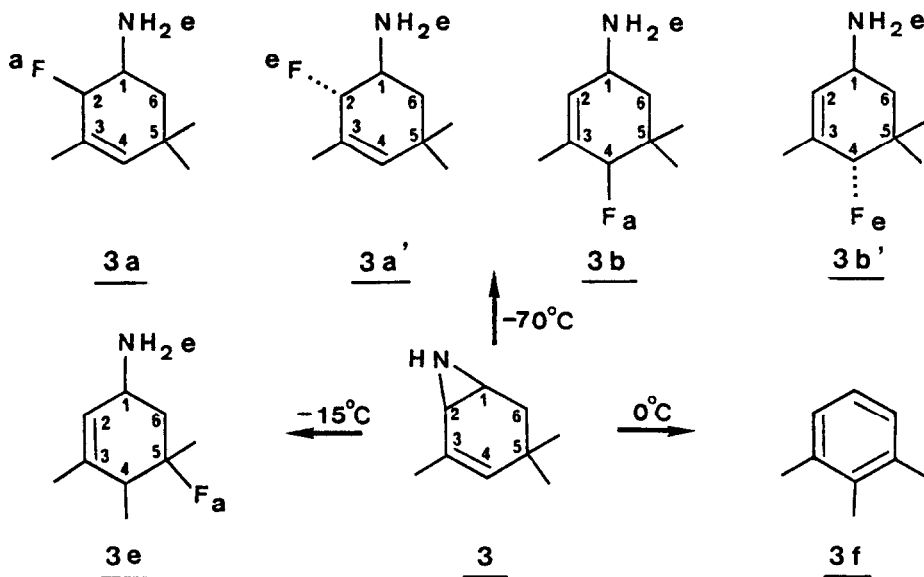
Nous avons montré dans des travaux antérieurs [8] que l'aziridine 1 présente une conformation bloquée à température ambiante, dans laquelle le groupement méthyle pseudoaxial 5a est vraisemblablement responsable d'une gêne stérique vis-à-vis de l'approche du cycle aziridinique par la face anti et donc, s'oppose aux trans additions -1,2 et -1,4. Par ailleurs, nous n'observons qu'une légère prépondérance de 1a (addition -1,2) par rapport à 1b (addition -1,4) ; les pourcentages relatifs de ces deux composés découlent de la compensation de la différence de difficulté d'approche en 2 au regard d'une approche exocyclique en 4, par une plus grande stabilité du carbocation secondaire en 2 vis-à-vis du carbocation primaire en 4.

Bien que le benzène soit souvent utilisé comme solvant de l'addition de HF-pyridine [3a], les rendements obtenus ici en produits fluorés sont médiocres ; la diminution de l'addition du fluor se fait au profit d'une alkylation de type Friedel-Crafts du benzène par l'aziridine 1 qui conduit entre autres, au composé 1c. Une telle réaction avait été observée entre le méthyloxirane et les alkylbenzènes [9].



Composé 2 : Epimino-1,2 triméthyl-4,6,6 cyclohexène-3.

L'action de HF-pyridine sur l'aziridine 2 ne donne pas des amines fluorées mais se limite, même à basse température, à la formation des amines diéniques 2d et 2d' qui représentent 95% du mélange formé. Cette labilité des hydrogènes en position allylique sur le squelette de l'isophorone est connue, elle participe, en particulier, à l'obtention des aziridines 1 et 2 qui voient la double liaison C2-C3 de l'isophorone migrer en C3-C4' et C3-C4 [5]. Notons d'ailleurs que l'aziridine 2 (localisation de la double liaison identique à celle de l'isophorone) se décompose en présence de traces d'acide ou sur alumine et silice donnant, entre autres, les amines diéniques 2d et 2d'. Nous ne pouvons pas affirmer qu'il ne se forme pas de dérivés fluorés qui subissent une élimination rapide de HF puisque le mélange réactionnel ne peut être analysé qu'après neutralisation de HF très corrosif.

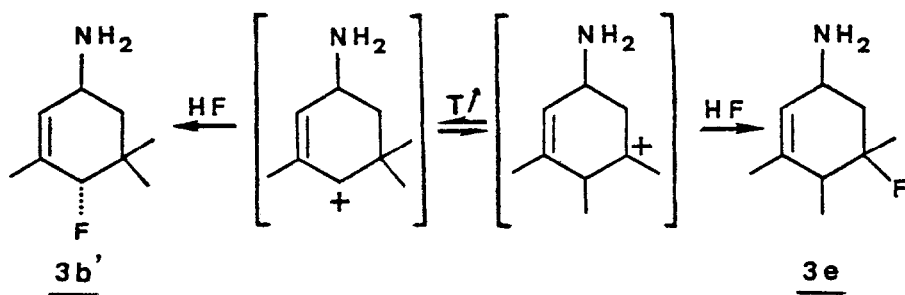


Composé 3 : Epimino-1,2 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-3.

La réactivité de l'aziridine 3 dépend pour sa part essentiellement de la température à laquelle s'effectue la réaction (Tableau I). A basse température, nous observons la formation de quatre fluoroamines 3a, 3a', 3b et 3b' provenant d'addition -1,2 et -1,4 avec prépondérance de cis

fluoroamines et de l'addition de type -1,4. La présence pour cette aziridine des quatre types d'additions déjà signalées en série époxyde [7] conforte l'hypothèse de gêne stérique associée à l'obtention des seules additions cis pour l'aziridine 1. En effet, nous avons démontré [8] que si l'aziridine 1 présentait une conformation rigide, l'aziridine 3 oscillait entre deux conformations limites pour lesquelles l'un des méthyles du groupement gem-diméthyle en position pseudoaxiale occulte, soit l'approche cis, soit l'approche trans ; les pourcentages relatifs de ces deux types d'addition relèvent certainement des poids relatifs de ces deux conformations limites. Notons que la prédominance de produit de cis addition -1,2 a été expliquée grâce à un mécanisme concerté [3b, 4b] , cependant, un tel mécanisme ne peut être unique, puisqu'il ne peut participer aux trans additions -1,2 et -1,4 observées même à basse température. Quant à la prépondérance de l'addition -1,4, on peut éventuellement l'associer à une meilleure stabilisation de la charge sur le C4 par la présence sur le carbone en α du gem-diméthyle.

En élevant la température, nous observons la formation d'un autre composé fluoré 3e, l'amino-1 fluoro-5 triméthyl-3,4,5 cyclohexène-2 dont le pourcentage dans le mélange est très sensible à la température. La formation de ce composé se fait essentiellement au détriment du composé 3b, produit de cis addition -1,4, dans lequel le fluor est en position pseudoaxiale. Ce composé 3e provient d'un réarrangement de type Wagner-Meerwein.



Des migrations de groupements benzylés ont été déjà observées sur des glucopyranoses O-arylés traités par HF-pyridine [10]. La migration du groupement méthyle 5' conduirait à la formation d'un carbocation tertiaire plus stable porté par le C5.

Si l'on continue à augmenter la température, le produit prépondérant est le triméthyl-1,2,3 benzène 3f dont la structure a été confirmée par comparaison à un échantillon commercial. La formation de ce composé ne semble pas pouvoir être expliquée par les mécanismes connus. Cependant, le composé 3e qui possède déjà l'enchaînement des trois carbones méthylés adjacents pourrait être considéré comme précurseur de 3f ; en effet, 3e isolé mis en présence de HF-pyridine se transforme très lentement en 3f (60% au bout de 4 jours).

Notons encore la plus grande réactivité de l'aziridine 3 vis-à-vis de HF-pyridine par rapport à celle de l'aziridine 1 : si celle-ci ne réagit pratiquement pas à moins de 50°C, l'ouverture de 3 se produit même à -70°C et s'effectue rapidement et totalement à -35°C.

Identification des composés

Les structures des composés formés par action de HF-pyridine ont été établies à partir de spectroscopies IR, RMN ^1H et ^{19}F et de spectrométrie de masse. Les déplacements chimiques et constantes de couplage relatifs aux différents composés obtenus sont regroupés dans les tableaux II et III.

Adduits de type a

Les composés de type a (1a, 3a et 3a') présentent des spectres RMN ^1H voisins de ceux déjà observés en série saturée [2]. Le seul examen de la forte multiplicité du signal du proton 1 géminé au NH_2 associé au nombre restreint de couplages affectant le signal du proton 2 géminé au fluor, permettent d'affirmer que l'ouverture de l'aziridine (addition de type -1,2) place bien F intercalé entre NH_2 et la liaison $\text{C}=\text{C}$. Cette situation du fluor se concrétise par une augmentation du $^2\text{J}(\text{H1},\text{F})$ dont la valeur de 48 à 49,5 Hz en série saturée passe ici à 52-53 Hz. Une telle augmentation du couplage géminé en présence de système π adjacent est bien connue pour les $^2\text{J}(\text{H},\text{H})$ [11].

Pour ces trois adduits, comme d'ailleurs pour l'ensemble des composés aminés formés, NH_2 est pseudoéquatorial ; en effet, les couplages vicinaux $^3\text{J}(\text{H1},\text{H6a})$ et $^3\text{J}(\text{H1},\text{H6e})$ sont importants et leur somme varie entre 16 et 17,5 Hz. (Notons la proximité des déplacements chimiques des protons H6a et H6e conduisant à un spectre de type ABX pour le composé 1a, voire même A_2X pour 3a). La forte valeur de la somme des couplages implique une posi-

tion pseudoaxiale du proton H1 (en α de NH_2) qui permet seule d'observer un couplage vicinal maximum entre H1 pseudoaxial et H6 pseudoaxial [12]. De plus, pour 3a' qui ne souffre pas de simplicité décevante (δ_{6e} et δ_{6a} différent de 0,4 ppm), on observe bien un $^3\text{J}(\text{H1a}, \text{H6a})$ de 12 Hz et un $^3\text{J}(\text{H1a}, \text{H6e})$ de 4,5 Hz dont la somme correspond aux valeurs citées précédemment. Pour 1a et 3a, la position pseudoéquatoriale de NH_2 est confirmée par la valeur élevée du couplage $^3\text{J}(\text{H1}, \text{F})$, respectivement de 29 Hz et 26 Hz, observable seulement dans le cas où le proton et le fluor sont pseudoaxiaux [2, 3b, 4b]. La position du fluor pseudoaxial est confirmée par ailleurs par la faible valeur du couplage $^3\text{J}(\text{H1}, \text{H2})$ de 2 et 3 Hz respectivement de type pseudoaxial pseudoéquatorial.

Ces propositions s'inversent pour 3a' qui présente à la fois un couplage $^3\text{J}(\text{F}, \text{H1a})$ plus faible de 14,6 Hz plaçant le fluor en position pseudoéquatoriale et un couplage $^3\text{J}(\text{H1}, \text{H2})$ plus important caractérisant deux protons pseudoaxiaux. Notons enfin que les couplages allyliques $^4\text{J}(\text{H2}, \text{H4})$ ou $^4\text{J}(\text{F}, \text{H4})$ confirment bien nos attributions. En effet, on n'observe un tel couplage pour le proton H2 que dans 3a', c'est-à-dire lorsque ce proton est en position pseudoaxiale, ce qui est en accord avec les travaux de Barfield [13]. Inversement, un couplage allylique pour le fluor n'est observé que dans le composé 3a, dans lequel le fluor est lui-même pseudoaxial.

Adduits de type b

L'identification du composé 1b est particulièrement aisée, ce composé présente en effet à 5,68 ppm un doublet d'intégration 2 avec un $^2\text{J}(\text{H}^1\text{-F}^{19})$ de 48 Hz caractéristique du groupement $-\text{CH}_2\text{F}$. Les valeurs de $^3\text{J}(\text{H1}, \text{H6})$ confirment, comme nous l'avions annoncé plus haut, la position pseudoéquatoriale de NH_2 .

L'attribution des configurations des deux épimères 3b et 3b' est nettement plus complexe. Cependant, elle peut être élaborée à partir de l'observation que nous avons faite précédemment à propos de l'existence des couplages allyliques ^4J qui privilégient les positions pseudoaxiales, tant pour le proton H2 que pour le fluor. Ainsi, on peut noter un $^4\text{J}(\text{H2}, \text{H4})$ de 1,7 Hz pour 3b', c'est-à-dire quand H4 est pseudoaxial alors qu'aucun couplage de ce type n'est observé dans l'épimère 3b.

Une pareille différence de comportement est à noter pour les couplages homoallyliques observés entre protons uniquement dans le cas de 3b'

$^5J(\text{H1a}, \text{H4a}) = 2,7$ Hz et observés en couplage hétéronucléaire dans le cas des deux épimères, le $^5J(\text{H1a}, \text{Fa}) = 8,5$ Hz pour 3b étant plus important que le $^5J(\text{1a}, \text{Fe}) = 4,5$ Hz pour 3b'. Nous pouvons, d'autre part, signaler l'observation de couplage longue distance de type couplage en W entre les protons en position pseudoéquatoriale : $^4J(\text{H4e}, \text{H6e})$ de 1 Hz, pour le composé 3b et entre le proton et le fluor : $^4J(\text{H6e}, \text{F})$ de 5 Hz pour 3b'. Notons enfin qu'entre les deux épimères 3b et 3b', comme entre les épimères 3a et 3a', le déplacement chimique du fluor est supérieur pour la position pseudoéquatoriale vis-à-vis de la position pseudoaxiale.

Composés 1c, 2d et 2d'

L'identification de ces trois composés ne présente pas de difficulté particulière. Pour les deux amines diéniques, on observe un couplage cis classique de 10 Hz entre les protons H2 et H3, un couplage vicinal faible 2 ou 3,5 Hz entre les protons H1 et H2, plaçant la fonction amine en position pseudoéquatoriale.

Composé 3e

Pour le composé 3e, la migration d'un des méthyles du gem-diméthyle au profit du fluor peut être appuyée par l'observation de deux couplages vicinaux : un classique entre protons avec un $^3J(\text{H4}, \text{Me4'})$ de 7,2 Hz et un couplage hétéronucléaire $^3J(\text{Me5'}, \text{F})$ de 22,5 Hz. La stéréochimie a pu être, par ailleurs, déterminée en utilisant trois autres couplages vicinaux hétéronucléaires pour positionner le fluor et le groupement méthyle en 4. La grandeur du couplage $^3J(\text{H6}, \text{F})$ confère à ces deux noyaux la position pseudoaxiale. Inversement, le couplage $^3J(\text{H4}, \text{Fa})$ entre le fluor pseudoaxial et le proton H4 permet de positionner ce dernier en position pseudoéquatoriale et donc le méthyle en 5 en position pseudoaxiale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les aziridines (1-3) ont été obtenues par réduction, soit d'oximes Z et E, soit d'iodes de N,N,N-triméthyl hydrazonium Z et E dérivés de l'isophorone [5,14]. 2 et 3 ont été purifiées par chromatographie liquide sur silice (Et₂O ammoniacal), 1 a été purifiée par CPV (Carbowax 20M, 10%, 1% KOH).

Les conditions optimales d'action de HF-pyridine sur 1 et 3 sont : 1,5 cm³ de réactif et 2 cm³ de solvant pour 10⁻³ mole de substrat dans un flacon de téflon étanche. Ces conditions ont également été utilisées sur 2. Des essais de solvants et de concentrations ont été faits sur les réactions de 1 à 50°C. Dans l'acétonitrile, la réaction est très lente. Dans le benzène, le rendement en dérivés fluorés varie de 8 à 25%, la dilution ou l'augmentation de la quantité de réactif entraîne une diminution du rendement en produits fluorés. Les réactions sans solvant ou en présence d'hexane se sont avérées les plus intéressantes, le rendement en dérivés fluorés atteignant 70% au bout de 7 h avec un pourcentage 1a/1b de 60/40. Cependant si les rendements sont très variables en fonction du solvant, les pourcentages relatifs de 1a et 1b varient peu, de 60/40 à 40/60. L'action de HF-pyridine sur 3 est résumée dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Effet de la température sur les pourcentages relatifs de (a-f), composés formés par action de HF-pyridine sur 3 dans l'hexane.

T °C	t heures	Addition 1,2		Addition 1,4		<u>3e</u>	<u>3f</u>
		<u>3a</u>	<u>3a'</u>	<u>3b</u>	<u>3b'</u>		
-70	3,5	-	-	14		-	-
-35	3,5	24	1	60	10	-	-
-30	24	22	4	42	12	20	-
-10	17	5	3	23		60	-
-20							
0	8	-	-	-	-	60	98

TABLEAU 2

Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{19}F

	$\delta 1$	$\delta 2$	$\delta 3$	$\delta 4$	$\delta 5$	$\delta 6$	δF
<u>1a</u>	H _a :2,87 NH ₂ :1,70	H _e :4,70	4,92 5,05	2,20 1,90	1,01 0,85	H _e :1,38 H _a :1,42	195,9
<u>3a</u>	H _a :2,90 NH ₂ :1,52	H _e :4,48	1,80	5,43	1,05 1,00	H _e :1,45 H _a :1,45	188,6
<u>3a'</u>	H _a :3,20 NH ₂ :1,63	H _a :4,55	1,72	5,20	1,04 1,01	H _e :1,30 H _a :1,69	191,1
<u>1b</u>	H _a :3,40 NH ₂ :1,61	5,68	4,68	1,80 1,80	1,03 0,91	H _e :1,72 H _a :1,04	215,4
<u>3b</u>	H _a :3,27 NH ₂ :2,0	5,57	1,79	H _e :4,08	1,02 0,83	H _e :1,55 H _a :1,29	177,0
<u>3b'</u>	H _a :3,37 NH ₂ :1,58	5,39	1,73	H _a :4,61	1,07 0,93	H _e :1,76 H _a :1,16	199,5
<u>1c</u>	H _a :3,38 NH ₂ :1,70	5,35	3,23 $\phi \approx 7,20$	$\approx 1,80$ $\approx 1,80$	0,92 0,82	H _e :1,80 H _a :1,20	
<u>2d</u>	H _a :3,11 NH ₂ :1,70	5,73	5,70	2,12	5,19	1,00 0,94	
<u>2d'</u>	H _a :3,12 NH ₂ :1,35	5,55	6,10	4,82	2,14	0,97 0,80	
<u>3e</u>	H _a :3,23 NH ₂ :1,45	5,37	1,69	H _e :2,21 H _a :0,94	1,30	H _e :1,97 H _a :1,74	138,5

TABLEAU 3

Constantes de couplage observées en RMN ^1H et ^{19}F

	$J(^1\text{H}-^{19}\text{F})$ Hz	$J(^1\text{H}-^1\text{H})$ Hz	
<u>1a</u>	$^2\text{J}(2,\text{F}):52$	$^2\text{J}(4\text{e},4\text{a}):13$	$^2\text{J}(3,3'):1,5$
	$^3\text{J}(1,\text{F}):29$	$^3\text{J}(1,6\text{a}):10$	$^3\text{J}(1,6\text{e}):7,5$
	$^4\text{J}(3,\text{F}):5$	$^3\text{J}(1,2):2$ $^4\text{J}(3,4\text{a}):1,5$	$^4\text{J}(3',4\text{a}):1,5$
<u>3a</u>	$^2\text{J}(2,\text{F}):53$	$^3\text{J}(1,2):3$	$^4\text{J}(3,4):1,5$
	$^3\text{J}(1,\text{F}):26$	$^3\text{J}(1,6\text{e}):8$	$^3\text{J}(1,6\text{a}):8$
	$^4\text{J}(3,\text{F}):3$		
	$^4\text{J}(4,\text{F}):2$		
<u>3a'</u>	$^2\text{J}(2,\text{F}):52$	$^2\text{J}(6\text{e},6\text{a}):12$	$^3\text{J}(1,2):8,0$
	$^3\text{J}(1,\text{F}):14,6$	$^3\text{J}(1,6\text{e}):4,5$ $^4\text{J}(3,4):1,4$	$^3\text{J}(1,6\text{a}):12$ $^4\text{J}(2,4):1,4$
<u>1b</u>	$^2\text{J}(3,\text{F}):48$	$^2\text{J}(6\text{e},6\text{a}):12,5$	
	$^4\text{J}(2,\text{F}):2,0$	$^3\text{J}(1,6\text{e}):6$	$^3\text{J}(1,6\text{a}):10$
<u>3b</u>	$^2\text{J}(4,\text{F}):48$	$^2\text{J}(6\text{e},6\text{a}):12,5$	$^3\text{J}(1,2):1,0$
	$^4\text{J}(5,\text{F}):2,9$	$^3\text{J}(1,6\text{e}):6$	$^3\text{J}(1,6\text{a}):10,5$
	$^4\text{J}(5',\text{F}):1,4$	$^4\text{J}(2,3):1,4$	$^4\text{J}(4\text{e},6\text{e}):1,0$
	$^4\text{J}(3,\text{F}):2,9$	$^5\text{J}(1,3):2,1$	
	$^5\text{J}(1,\text{F}):8,5$		
<u>3b'</u>	$^2\text{J}(4,\text{F}):49$	$^2\text{J}(6\text{e},6\text{a}):12,5$	$^3\text{J}(1,2):1,7$
	$^4\text{J}(6\text{e},\text{F}):5,0$	$^3\text{J}(1,6\text{e}):6,2$	$^3\text{J}(1,6\text{a}):10$
	$^4\text{J}(5,\text{F}):2$	$^4\text{J}(2,4):1,7$	$^4\text{J}(3,4):1,0$
	$^5\text{J}(1,\text{F}):4,5$	$^4\text{J}(2,3):1,0$	$^5\text{J}(1,4):2,7$
<u>3e</u>	$^3\text{J}(6\text{a},\text{F}):32$	$^2\text{J}(6\text{e},6\text{a}):13,5$	$^3\text{J}(1,6\text{e}):4,3$
	$^3\text{J}(5',\text{F}):22,5$	$^3\text{J}(1,6\text{a}):6,3$	$^3\text{J}(4,4'):7,2$
	$^3\text{J}(4\text{e},\text{F}):14$	$^4\text{J}(2,6\text{e}):0,7$	$^4\text{J}(4\text{e},6\text{e}):0,7$
	$^3\text{J}(6\text{e},\text{F}):6,5$		

Les produits obtenus sont isolés par chromatographie liquide sur silice (Et₂O ammoniacal). Les caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques du composé 3f coïncident avec celles du triméthyl-1,2,3 benzène ou hémellitole commercialement disponible (Fluka).

Les spectres ¹H ont été enregistrés sur Bruker 90 DS et WP 200 dans CDCl₃, les déplacements chimiques étant calculés à partir du signal du CHCl₃ résiduel. Les spectres ¹⁹F ont été réalisés à la fréquence de 84,67 Hz sur Bruker 90 DS multinoyaux dans CDCl₃, CFC1₃ étant pris comme référence interne.

Les spectres de masse enregistrés sur Ribermag R. 10-10 sont faits à partir des chlorhydrates des amines. On note la perte immédiate de HCl pour donner le pic moléculaire des amines fluorées sauf pour 1a où existe le pic M⁺+1. Le pic M⁺-20 est observé sur 1a, 3a et 3a'. Les principales fragmentations sont les suivantes (le pic de base est souligné) :

1a : M⁺157, m/e 158, 138, 137, 125, 122, 105, 101, 84, 81, 69.

1b : M⁺157, m/e 156, 142, 124, 109, 107, 101.

2d : M⁺137, m/e 122, 107, 105, 81, 57, 55, 44, 43, 41.

2d' : M⁺137, m/e 122, 105, 94, 81, 80, 69, 44.

3a et 3a' : M⁺157, m/e 137, 122, 114, 99, 44.

3b et 3b' : M⁺157, m/e 142, 129, 125, 122, 107, 105, 101, 83, 68, 57.

3e : M⁺157, m/e 142, 136, 125, 122, 107, 83.

Pour les dérivés nouveaux 1a, 1b, 3a, 3a', 3b, 3b' et 3e de formule brute C₉H₁₆FN, on relève les points de fusion des chlorhydrates : 1a, HCl : 221°C ; 1b, HCl : 185°C ; 3a, HCl : 182-183°C ; 3a', HCl : 180°C ; 3b, HCl : 220°C ; 3b', HCl : 243°C ; 3e, HCl : 134°C. De même, les produits inédits 2d et 2d' de formule brute C₉H₁₅N peuvent être différenciés par les points de fusion de leurs chlorhydrates : 2d, HCl : 172°C ; 2d', HCl : 139°C.

CONCLUSION

L'étude de trois aziridines α,β-éthyléniques isomères nous a permis de faire le bilan des différents types de composés pouvant résulter de l'action de HF-pyridine sur des vinyl aziridines. L'examen des résultats montre que l'évolution de la réaction dépend en premier lieu de la nature des substituants des carbones en cis et trans par rapport au cycle aziridine. Ainsi, s'il y a présence d'un carbone hydrogéné en cis ou en trans

vis-à-vis du cycle aziridine, ce qui n'est le cas que pour l'aziridine 2, on observe essentiellement une élimination et la formation d'amines dié-
niques (composés de type d).

Dans les autres cas, en l'absence d'un tel hydrogène mobile, on observe des additions de type -1,2 et de type -1,4 (adduits de type a et b). Si la structure présente un squelette suffisamment rigide occultant un site d'attaque, on n'observe que l'attaque correspondant à la face dégagée. Il apparaît donc ici à nouveau que les interactions stériques régissent en grande partie la réaction comme nous l'avons observé en série saturée. Inversement, en l'absence de configuration privilégiée, les additions *cis* et *trans* sont observées lors d'attaques -1,2 et -1,4. La présence des additions de type -1,4 étaye le passage par un carbocation allylique dans l'action de HF-pyridine sur les aziridines α,β -éthyléniques mis en évidence par l'observation de réactions parasites (composés de type c et e) résultant, soit d'une addition de type Friedel et Crafts, soit d'un réarrangement de type Wagner-Meerwein. Nous avons, d'ailleurs, observé ce type de réarrangement lors de l'ouverture du cycle aziridine en série tricyclique [14].

Enfin, les structures rigides obtenues ont permis comme nous l'avons déjà vu en série saturée, de mettre en évidence par RMN des couplages vicinaux et à longue distance particulièrement intéressants pour l'étude des configurations et (ou) conformations.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. B. Septe, Ingénieur CNRS pour l'enregistrement des spectres RMN ^{19}F et le Centre de Recherche Roure Bertrand et Dupont pour les enregistrements à 200 MHz des spectres RMN ^1H .

REFERENCES

- 1 A. Furst et Pl. A. Pattner, Abstract of papers Int. Congr. Pure and Appl. Chem., 12th Congr. New York (1951) 405.
- 2 Y. Girault, M. Decouzon, M. Rouillard et M. Azzaro, J. Fluorine Chem., 22 (1983) 253.
- 3 a T.N. Wade et R. Guedj, Tetrahedron Lett., (1978) 3247.
b T.N. Wade, J. Org. Chem., 45 (1980) 5328.

- 4 a G. Alvernhe, E. Kozłowska-Gramsz, S. Lacombe-Bar et A. Laurent, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 5203.
- b G.M. Alvernhe, C.M. Ennakoua, S.M. Lacombe et A.J. Laurent, *J. Org. Chem.*, 46 (1980) 4938.
- 5 L. Ferrero, M. Decouzon et M. Azzaro, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 131.
- 6 Y. Girault, M. Decouzon et M. Azzaro, à paraître.
- 7 A.M. Ross, T.M. Pohl, K. Piazza, M. Thomas, B. Fox et D.L. Whalen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1658.
- 8 M. Rouillard, L. Ferrero, S. Gèribaldi et M. Azzaro, *Org. Magn. Reson.* 11, (1978),133.
- 9 M. Inoue, K. Chano, O. Itoh, T. Sugita et K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980), 458.
- 10 C. Pedersen et S. Refn, *Acta Chem. Scand.*, B32 (1978) 687.
- 11 M. Barfield et D.M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4726.
- 12 M. KarpIus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1965) 2870.
- 13 M. Barfield, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3825.
- 14 Y. Girault, M. Rouillard, M. Decouzon et M. Azzaro, à paraître.