



TABLEAU I  
Spectres de RMN des aziridines 3, 4, 5, 6, 7, 8

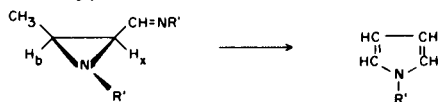
N°	Solvant	δ (ppm)			J (Hz)			CH <sub>3</sub> H <sub>b</sub>	H <sub>a</sub> H <sub>x</sub>
		H <sub>a</sub> ou CH <sub>3</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>x</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>a</sub> H <sub>x</sub>	H <sub>b</sub> H <sub>x</sub>		
3	tétrachlorure de carbone	1,78	1,50	2,00	6,96	3,2	6,3	0,8	6,8
4	tétrachlorure de carbone	1,60	1,74	2,30	6,91	2,7	6,3	0,8	7
	benzène	1,57	1,54	2,45					
5	tétrachlorure de carbone	1,23	1,55	1,91	7,16		6,2		4,6
6	tétrachlorure de carbone	1,07	1,59	1,92	7,16		6,5		4,8
	benzène	1,00	1,40	2,06					6,8
7	tétrachlorure de carbone	1,23	1,86	2,18	7,10		6,4		5,3
	benzène	1,16	1,78	2,42					6,8
8	tétrachlorure de carbone	1,31	1,90 à	2,20	9,11				
	benzène	1,00	1,68	2,00	9,28		6	5,2	6

est bloquée, la configuration possédant le groupement R' en *trans* par rapport à la fonction imine étant la plus stable. On note, en effet, un déblindage des protons du cycle d'autant plus important que R' est plus encombrant.

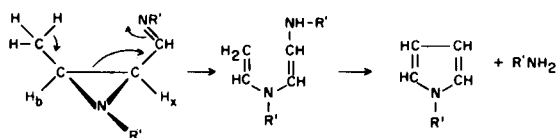
Ces résultats montrent que l'un des diastéréoisomères est plus stable que l'autre, ce qui se justifie par les interactions stériques exercées entre les substituants R' et CH=NR' dans la configuration *cis*.

L'hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique 5*N*, de l'aziridine 7 conduit à la *t*-butyl-1 formyl-2 méthyl-3 aziridine 8 mais avec un faible rendement (~ 20%). Ce dernier n'a pu être amélioré, ces hétérocycles azotés se décomposant en milieu acide. L'aldéhyde 8 a été identifié par son spectre de RMN (cf. Tableau). Un seul isomère est obtenu; la constante de couplage JH<sub>b</sub>H<sub>x</sub> indique qu'il s'agit de l'isomère thréo (CH<sub>3</sub> et CHO en *cis*).

L'équilibration thermique *cis* ⇌ *trans* des aziridines 1,2,3-trisubstituées a fait l'objet de plusieurs études (14-16). Les différentes tentatives que nous avons effectuées en vue de réaliser une telle réaction au départ des aziridines 5, 6, et 7 thrés ont échoué. Par chauffage, ces dérivés se décomposent en pyrroles:



Cette transformation pourrait constituer un nouvel exemple (17) de la réaction "ène" observée sur des cycles à 3 maillons (19-23). Un transfert sigmatropique 1,5 d'hydrogène avec rupture de la liaison C-2-C-3 suivi d'un réarrangement de l'intermédiaire justifie alors l'évolution de la réaction:



#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 157 et les spectres de RMN sur un appareil Varian A 60. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hz, par rapport au TMS comme référence interne.

(*N*-Méthylidène alkylamino)-2 aziridines.

A une solution de substrat dans l'acétonitrile anhydre refroidie par un mélange glace-sel, on ajoute goutte à goutte, en présence de tamis moléculaires et sous agitation une solution d'amine dans le même solvant. Les quantités de substrat et d'amine sont telles que le rapport amine/substrat soit égal à 3. L'addition terminée on abandonne le mélange réactionnel pendant 24 heures à température ambiante, filtre, chasse le solvant sous vide partiel et purifie le résidu par distillation.

(a) Isopropyl-1 (*N*-méthylidène isopropylamino)-2 aziridine 3.

E = 59-60° (2 mm); Rdt = 38%; IR: C=N 1670 cm<sup>-1</sup>.

(b) *t*-Butyl-1 (*N*-méthylidène *t*-butylamino)-2 aziridine 4.

E = 65-67° (4 mm); Rdt = 21%; IR: C=N 1670 cm<sup>-1</sup>.

(c) Ethyl-1 (*N*-méthylidène ethylamino)-2 méthyl-3 aziridine 5.

E = 58-60° (2 mm); Rdt = 38%; IR: C=N 1670 cm<sup>-1</sup>.

(d) Isopropyl-1 (*N*-méthylidène isopropylamino)-2 méthyl-3 aziridine 6.

E = 66-70° (2 mm); Rdt = 33%; IR: C=N 1670 cm<sup>-1</sup>.

(e) *t*-Butyl-1 (*N*-méthylidène *t*-butylamino)-2 méthyl-3 aziridine 7.

E = 54-55° (1 mm); Rdt = 58%; IR: C=N 1650 cm<sup>-1</sup>  
*t*-Butyl-1 formyl-2 méthyl-3 aziridine 8.

On agite pendant 2 heures à température ambiante un mélange de 1,5 g. d'aziridine 7 et 2 cm<sup>3</sup> de solution d'acide chlorhydrique 5*N*, à l'abri de la lumière. On neutralise et extrait à l'éther. Le produit (E = 64-70° (14 mm)) obtenu après avoir distillé le solvant est purifié par chromatographie en phase gazeuse préparative.

Rdt = 28%; IR: C=O 1720 cm<sup>-1</sup>.

Dégradation thermique des aziridines 5, 6, et 7.

Un échantillon de 3 g. d'aziridine 5, 6, ou 7 est chauffé

pendant 15 heures à 140°. Le produit brut est alors distillé rapidement sous pression atmosphérique, les pyrroles obtenus sont identifiés par leurs spectres de RMN.

(a) *N*-Éthylpyrrole.

$E = 116-120^\circ$ ; RMN (deutériorchloroforme):  $\delta$  6,48 (dd, 2,  $J = 2,4$  et 2,3, H-2 et H-5), 5,92 (dd, 2, H-3 et H-4), 2,02 (q, 2,  $J = 5,8$ , N-CH<sub>2</sub>), 1,42 (t, 3, CH<sub>3</sub>).

(b) *N*-Isopropylpyrrole.

$E = 115-120^\circ$ ; RMN (deutériorchloroforme):  $\delta$  6,62 (dd, 2,  $J = 2,4$  et 2,3, H-2 et H-5), 5,96 (dd, 2, H-3 et H-4), 1,42 (d, 6,  $J = 6,6$ , (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,02 (m, 1, N-CH).

(c) *N*-*t*-Butylpyrrole.

$E = 125-130^\circ$ ; RMN (deutériorchloroforme):  $\delta$  6,62 (dd, 2,  $J = 2,4$  et 2,3, H-2 et H-5), 5,92 (dd, 2, H-3 et H-4), 1,52 (s, 9, N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Moureu, P. Chovin, et L. Petit, *Bull. Soc. Chim. France*, 1573 (1955); H. Moureu, P. Chovin, et L. Petit, *ibid.*, 1785 (1956); L. Petit et P. Touratier, *ibid.*, 1136 (1968); M. A. Stolberg, J. J. O'Neil et T. Wagner-Jauregg, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5045 (1953); R. V. Capeller, R. Griot, et T. Wagner-Jauregg, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1652 (1957); N. H. Cromwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 312 (1943); N. H. Cromwell, *ibid.*, 67, 2235 (1945); N. H. Cromwell, *ibid.*, 69, 258 (1947); K. D. Gundermann, G. Holtmann, H. J. Rose, et H. Schluze, *Chem. Ber.*, 93, 1632 (1960).  
 (2) S. L. Manatt, D. D. Ellemann, et S. J. Brois, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2220 (1965).  
 (3) A. Saito, K. Nukada, T. Kobayashi, et K. Morita, *ibid.*, 89, 6605 (1967).  
 (4) S. J. Brois, *Tetrahedron Letters*, 227 (1970).  
 (5) D. R. Boyd, R. Spratt, et D. M. Jerine, *J. Chem. Soc. (C)*, 2650 (1969).

(6) Pour toutes ces réactions le rapport molaire amine/aldéhyde a été pris égal à 3. En utilisant un rapport molaire *t*-butylamine/acroléine égal à 2 nous avons isolé à côté de l'aziridine 4 une très faible quantité de *t*-butyl-1 formyl-2 aziridine décrite par Wartski (7), Pierre (8), et Duhamel (9).

(7) L. Wartski, C. Wakselman, et A. Sierra Escudero, *Tetrahedron Letters*, 4193 (1970).

(8) J. L. Pierre, H. Handel, et P. Baret, *Organic Magnetic Resonance*, 4, 703 (1972).

(9) L. Duhamel, P. Duhamel, et P. Siret, *Bull. Soc. Chim. France*, 2460 (1973).

(10) G. Bouteville, Y. Gelas-Mialhe, et R. Vessière, *ibid.*, 3264 (1971).

(11) J. L. Pierre, P. Baret, et P. Arnaud, *ibid.*, 3619 (1971).

(12) P. W. Boykin, A. B. Turner, et R. E. Lutz, *Tetrahedron Letters*, 817 (1967).

(13) L. Wartski, *C. R. Acad. Sci. C*, 273, 1005 (1971).

(14) R. Huisgen, W. Scheer, et N. Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1753 (1967); R. Huisgen, W. Scheer, et H. Mader, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 8, 602 (1969); J. H. Hall, R. Huisgen, C. H. Ross, et W. Scheer, *Chem. Commun.*, 1187 (1971).

(15) P. B. Woller et N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.*, 35, 888 (1970).

(16) J. A. Deyrup, *ibid.*, 34, 2724 (1969).

(17) Les résultats présentés ici sont extraits de la thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle soutenue par R. Hierle à l'Université de Clermont-Ferrand le 7 Février 1973, N<sup>o</sup> d'ordre: 327. Nous avons eu connaissance postérieurement à ce travail d'une communication de A. Padwa (18) dans laquelle les auteurs signalent un réarrangement comparable d'aziridinylcétones en pyrroles.

(18) A. Padwa, D. Dean, A. Mazzu, et E. Vega, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7168 (1973).

(19) R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene, et E. W. Heyer, *ibid.*, 89, 1404 (1967).

(20) C. H. Chang et P. E. Fanta, *J. Org. Chem.*, 36, 3907 (1971).

(21) D. V. Kashelkar et P. E. Fanta, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4930 (1960).

(22) G. Ohloff, *Tetrahedron Letters*, 3795 (1965).

(23) P. Scribe, M. R. Monot, et J. Wiemann, *ibid.*, 5157 (1967).