

Jean-Louis Pierre, Paul Baret et Eve-Marie Rivoirard

Laboratoire de Chimie Organique, Université Scientifique et Médicale,

B.P. 53, Centre de tri, 38041 Grenoble-cédex, France

Requ le 5 Septembre 1977

La réaction de diverses aziridines C-fonctionnalisées avec le fluorosulfonate de méthyle conduit avec des rendements élevés aux fluorosulfonates d'aziridinium correspondants. Ces composés sont caractérisés sans ambiguïté par voie chimique. La réaction d'ouverture des sels d'aziridinium par le chlorure de lithium est étudiée. Deux méthodes quantitatives de changement du contre-ion sont décrites.

J. Heterocyclic Chem., 15, 817 (1978)

L'association des effets physiologiques (activités anti-néoplasique, sympatholytique...) des moutardes à l'azote avec leurs formes cycliques (1,2) a suscité de nombreuses études des sels d'aziridinium. De nombreux sels d'aziridinium stables, impliquant un contre-ion peu nucléophile, ou éventuellement une structure convenable du cycle, ont pu être isolés (1,3). En ce qui concerne les composés portant un groupement fonctionnel sur un carbone du cycle, seuls trois dérivés acylés stables ont été décrits par Leonard en 1965 (4). Nous décrivons successivement, ci-après, une méthode d'obtention de sels d'aziridinium C-fonctionnalisés, une méthode d'identification de ces produits (aspect important car la caractérisation des sels d'aziridinium est souvent ambiguë (3)), quelques résultats concernant leur réactivité et deux méthodes permettant un changement quantitatif du contre-ion.

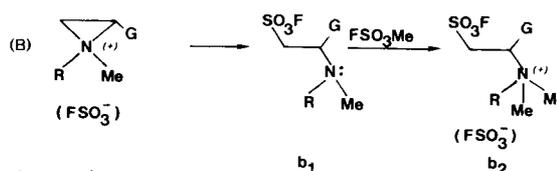
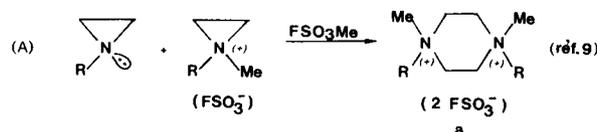
I. Synthèses.

Les méthodes les plus générales d'obtention des sels d'aziridinium stables mettent en jeu soit le pontage de sels d'iminium par le diazométhane (3), soit la cyclisation de β -haloamines par des sels d'argent (5). Ces réactions, dont seule la seconde est stéréospécifique, sont souvent accompagnées de la formation de produits secondaires et sont difficilement applicables, sur un plan général, à l'obtention de sels d'aziridinium C-fonctionnalisés du fait de la complexité des précurseurs correspondants. Ayant préparé de nombreuses aziridines C-fonctionnalisées (6), nous étions a priori intéressés par une méthode de quaternisation directe de celles-ci. La réaction d'un halogénure d'alkyle en présence de perchlorate d'argent, méthode qui implique un changement d'anion, a été utilisée dans quelques cas (3,7). L'action d'agents alkylants faiblement nucléophiles (perchlorates ou sulfonates d'alkyle) ou, dans le cas d'aziridines suffisamment encombrées au niveau des carbones du cycle, d'iode de méthyle, a permis d'isoler un certain nombre de sels d'aziridinium (3,7,8).

Résultats.

L'action d'un excès de fluorosulfonate de méthyle dans l'éther anhydre à basse température (8) sur les aziridines C-fonctionnalisées du Tableau I a conduit avec de bons rendements aux sels d'aziridinium N-méthylés corres-

pondants. Ce sont des composés cristallisés, hygroscopiques, solubles dans l'eau, normalement stables à température ordinaire. Nous n'avons observé ni la formation de sels de pipérazinium (réaction A), ni celle de produits d'ouverture nucléophile (réaction B), incidents usuels lors des autres réactions d'alkylation des aziridines (1,3,9).



(G = fonction)

II. Caractérisations.

L'analyse centésimale est correcte pour chacun des sels du tableau I, mais elle peut également s'accorder avec le dimère a ou le produit b_1 .

La résonance magnétique nucléaire permet d'exclure les structures b_1 et b_2 pour lesquelles les groupements N-méthyles seraient isochrones (figure I, cas où R = Me: les N-méthyles de b_1 étant diastéréotopes mais échangés par inversion de l'azote).

Le sel d'aziridinium et son dimère a doivent, par contre, avoir a priori des spectres rmn d'allure comparable (cf. figure II): non équivalence des groupements N-méthyles

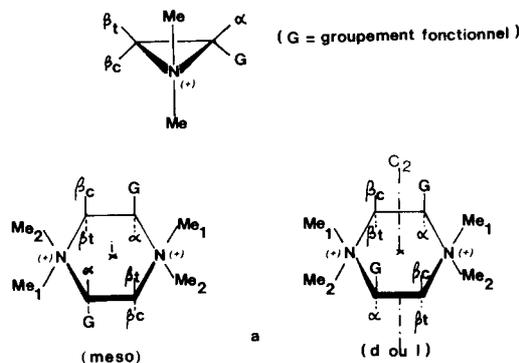
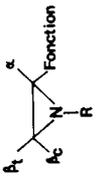
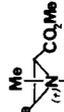
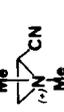
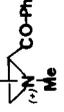
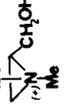


Tableau I

Aziridine	Sel d'aziridinium					β_t	β_c	α	ir	$^1\text{H mnm}$ ($\delta \cdot 10^6$; J Hz) (b)	$\text{H}_{\alpha}\text{H}_{\beta_c}$ (J_{trans})	$\text{H}_{\alpha}\text{H}_{\beta_t}$ (J_{cis})	$\text{H}_{\beta_c}\text{H}_{\beta_t}$ (J_{gem})
		α	β_c										
	$\text{NO}_2 \text{FSO}_3^- \text{Az}^+$												
	1 :			3,86	3,35	3,15	3,15	3,15	1740 cm^{-1} (νCO)	3,15 3,18	6,7	8,7	3,5
	2 :			4,14	3,17	3,53	3,53	4,14	1740 cm^{-1} (νCO)	1,43 (<i>t</i> -Bu) 3,04	7,6	8,4	4,5
	3 :			3,90	1,58 (Me) J = 6 Hz	3,55	3,55	3,90	1750 cm^{-1} (νCO)	3,13 3,18	--	8,9	--
	4 :			3,70	3,45	1,64 (Me) J = 5,7 Hz	3,45	3,70	1750 cm^{-1} (νCO)	3,07 3,20	7,3	--	--
	5 :			4,26	3,59	3,33	3,59	4,26	2250 cm^{-1} (νCN)	3,19 3,27	6,6	8,8	4,2
	6 :			4,80	3,52	3,40	3,52	4,80	1680 cm^{-1} (νCO)	3,10 3,30	7,6	8,0	3,7
	7 :			3,64	2,82	3,36	2,82	3,64	3400 cm^{-1} (νOH)	1,40 (<i>t</i> -Bu) 3,03	7,3	8,8	3,7

(a) Dispersion dans le Nujol. (b) Spectres enregistrés à 60 MHz, à 33°, dans le deutéroacétonitrile sauf pour 7 qui a été obtenu en solution dans l'eau lourde.

(cas de **1**, **3**, **4**, **5** et **6**), spectre AMX ou ABX formé par les protons du cycle (cas de **1**, **2**, **5**, **6** et **7** (10)) et AMX₃ ou ABX₃ (cas de **3** et **4**).

Les déplacements chimiques observés (3 à $3,6 \cdot 10^{-6}$) semblent en meilleur accord avec une structure aziridinium plutôt que pipérazinium ($\delta \geq 4 \cdot 10^{-6}$) (5,11), cependant ce critère n'est pas sûr.

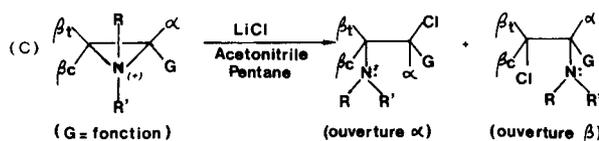
Nous avons réalisé la synthèse univoque selon (12) du sel de pipérazinium correspondant à **1**. Le produit ainsi obtenu présente des caractéristiques (ir, rmn) différentes de celles du sel **1** ($\delta_{N-Me} = 3,55$ et $3,70 \cdot 10^{-6}$; $\delta_H^{cycle} = 4$ à $4,50 \cdot 10^{-6}$, multiplet complexe). De plus, ce sel de pipérazinium ne réagit pas avec le chlorure de lithium ou le méthanol au reflux, contrairement aux sels d'aziridinium.

C'est en effet ce diagnostic chimique qui a permis l'attribution non ambiguë de la constitution de nos produits: la réaction avec le chlorure de lithium dans l'acétonitrile (non effectuée pour **7** insoluble) dans des conditions qui n'affectent pas les sels de pipérazinium

(13) a conduit aux produits correspondants d'ouverture nucléophile du cycle (réaction C).

Les attributions du tableau I faites sur la base de la séquence des constantes de couplages usuelles dans les petits cycles ($J_{cis} > J_{trans} \geq J_{gem}$) sont confortées par les effets attendus de déplacement chimique (déblindage de H_α).

III. Réaction des sels d'aziridinium avec le chlorure de lithium.



Cette réaction a conduit aux résultats du tableau II. Elle est pratiquement quantitative si on prend soin d'opérer en phase hétérogène acétonitrile-pentane, les

Tableau II

Ouverture des sels d'aziridinium par le chlorure de lithium

Sel d'aziridinium	Produits	
	ouverture α	ouverture β
1	Me ₂ N-CH ₂ -CHCl-CO ₂ Et 1α	CH ₂ Cl-CH-CO ₂ Et NMe ₂ 1β
	(95%)	(5%)
2	$\begin{matrix} t\text{-Bu} \\ \diagdown \\ \text{N-CH}_2\text{-CHCl-CO}_2\text{Et} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{matrix}$ 2α	--
	(100%)	
3	--	Me-CHCl-CH-CO ₂ Me NMe ₂ 3β (R*R*)
		(100%)
4	$\begin{matrix} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{CH-CHCl-CO}_2\text{Me} \\ \diagup \\ \text{Me}_2\text{N} \end{matrix}$ 4α (S*S*)	Me-CHCl-CH-CO ₂ Me NMe ₂ 4β (R*S*)
	(65%)	(35%)
5	Me ₂ N-CH ₂ -CHCl-C≡N 5α	CH ₂ Cl-CH $\begin{matrix} \diagup \text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \text{NMe}_2 \end{matrix}$ 5β
	(55%)	(45%)
6	Me ₂ N-CH ₂ -CHCl-CO-Ph 6α	--
	(100%)	

(a) **4β (R*S*)** est évidemment identique à **3β (R*S*)**.

produits d'ouverture étant extraits par le pentane en continu. En l'absence de pentane, on note la formation de produits d'élimination.

Les β -chloroamines obtenues sont facilement identifiées par résonance magnétique nucléaire et spectrométrie de masse (14).

Les régioisomères sont aisément distingués et dosés par chromatographie en phase gazeuse et par rmn: il est connu qu'un groupement CH_2Cl (ou CHCl) résonne à champ nettement plus faible qu'un groupement $\text{CH}_2\text{-N}$ (ou CH-N). La spectrométrie de masse permet de confirmer les constitutions des régioisomères: les produits d'ouverture α (réaction C) sont caractérisés par un pic intense correspondant au fragment $\beta_1\beta_c\text{C} = \text{N(R)Me}$, les

produits d'ouverture β présentent les fragments provenant de la perte du groupe $\beta_1\beta_c\text{C-Cl}$ ou de l'atome de chlore (cas du nitrile 5 β).

Un seul stéréoisomère est respectivement obtenu à partir des composés 3 et 4, ce qui implique une réaction d'ouverture concertée (1,15,16). Nous postulons d'ailleurs que le mécanisme est le même dans tous les cas considérés. Les configurations relatives des produits issus de 3 et 4 sont établies au paragraphe suivant, à partir de la recyclisation en sel d'aziridinium.

Les produits d'ouverture remis dans les conditions de la réaction ne s'interconvertissent pas, le milieu n'étant pas suffisamment ionisant pour permettre la rupture de la liaison carbone-halogène.

La distribution des régioisomères d'ouverture est comparable à celles observées par Cromwell (16) et Wartski (14) lors de l'action de l'acide chlorhydrique sur des aziridines C-fonctionnalisées, et ne peut être actuellement rationalisée de façon simple. Néanmoins, dans certains cas, la réaction est intéressante sur le plan préparatif.

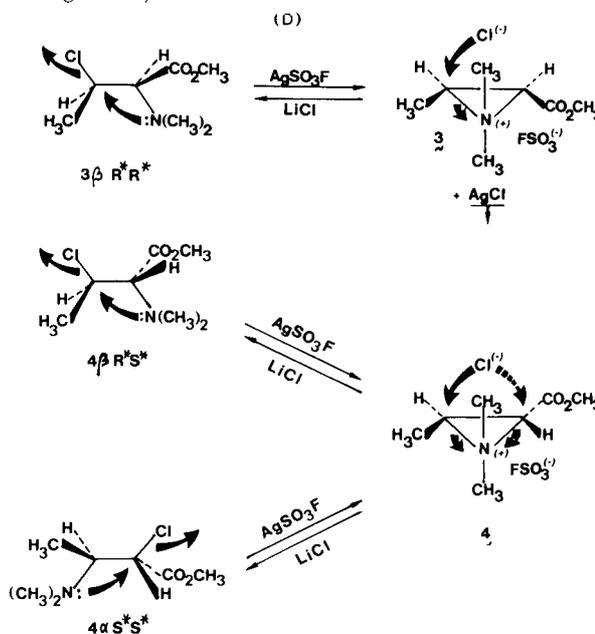
IV. Réaction des β -chloroamines avec les sels d'argent faiblement nucléophiles. Description d'une méthode de changement du contre-ion.

Les β -chloroamines du tableau II, traitées par le fluorosulfonate d'argent, dans l'acétone à 0°, conduisent quantitativement aux sels d'aziridinium 1 à 6 respectivement. Cette réaction de refermeture du cycle constitue une confirmation de la structure des produits de quaternisation des aziridines, étant en quelque sorte une synthèse univoque de ceux-ci à partir de β -chloroamines C-fonctionnalisées.

Lorsque les deux régioisomères issus de 1, 4 et 5 sont isolés et ensuite respectivement traités par fluorosulfonate d'argent, ils redonnent le sel d'aziridinium originel.

Le composé 3 β obtenu régio- et stéréospécifiquement à partir du sel 3 conduit exclusivement à ce dernier par action de fluorosulfonate d'argent. De même, les deux

regioisomères 4 α et 4 β obtenus stéréospécifiquement par ouverture du sel 4 reconduisent exclusivement à ce dernier. La réaction de cyclisation des β -chloroamines fonctionnalisées est donc stéréospécifique. Compte-tenu du mécanisme bien établi (1,4,15,16) de cyclisation des β -chloroamines en aziridines, nous pouvons attribuer les configurations relatives des composés 3 β , 4 α et 4 β (tableau II et figure IV).



De la même façon, les β -chloroamines du Tableau II, traitées par le perchlorate d'argent conduisent aux perchlorates d'aziridinium correspondants. Les spectres de rmn de ces composés sont en tous points semblables à ceux des fluorosulfonates. Compte-tenu des remarques faites précédemment, il apparaît que la meilleure méthode d'obtention des perchlorates d'aziridinium C-fonctionnalisés consiste à préparer dans un premier temps les fluorosulfonates par alkylation directe des aziridines avec le fluorosulfonate de méthyle, puis traiter ces sels par le chlorure de lithium dans l'acétonitrile en présence de pentane et enfin reprendre le mélange brut pentanique par le perchlorate d'argent dans l'acétone. Ce changement du contre-ion est pratiquement quantitatif et ne modifie pas la configuration relative du cation.

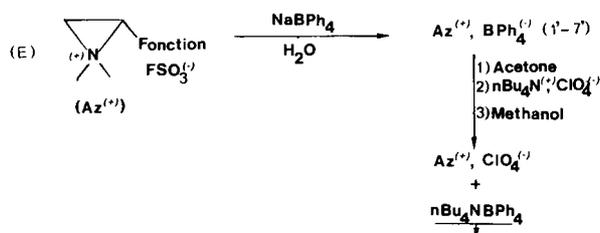
Il est évident que le processus peut être utilisé pour introduire divers autres contre-ions peu nucléophiles.

V. Changement du contre-ion sans ouverture du cycle à l'aide de tétraphénylborates.

Les fluorosulfonates du Tableau I, traités dans l'eau par le tétraphénylborate de sodium conduisent quantitativement aux tétraphénylborates d'aziridinium qui précipitent. Ces composés, stables, présentent des caractéristiques rmn très voisines de celles des fluorosulfonates avec en plus le pic de résonance de l'anion. Ils

peuvent, après séchage, être solubilisés dans l'acétone. Le traitement par le perchlorate de tétrabutylammonium fournit quantitativement les perchlorates d'aziridinium, après précipitation par le méthanol du tétraphénylborate de tétrabutylammonium.

L'ensemble (réaction E) peut être réalisé en moins d'une heure avec un rendement quantitatif.



Conclusion.

La méthode de quaternisation des aziridines C-fonctionnalisées que nous avons décrite semble générale et efficace. Elle peut être suivie quantitativement du changement du contre-ion et de ce fait constitue la source de divers sels d'aziridinium stables.

Des études chimiques supplémentaires concernant les sels d'aziridinium sont en cours ainsi que des études pharmacologiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer 237, les échantillons étant sous la forme de pastilles de bromure de potassium.

Les spectres rmn ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer R 24 fonctionnant à 60 mégahertz. Nous avons utilisé en référence interne soit le tétraméthylsilane, soit, dans l'eau lourde, le sel de sodium de l'acide triméthylsilyl-3 propane sulfonique.

Les cpv analytiques ont été obtenues sur un appareil Varian Aerograph 1400 avec l'hélium comme gaz vecteur.

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil MS 30. Fluorosulfonates d'aziridinium.

A un équivalent d'aziridine (en général $2 \cdot 10^{-3}$ mole) en solution dans l'éther anhydre, maintenu à -60° , on ajoute deux équivalents de fluorosulfonate de méthyle. Le précipité est filtré, lavé à l'éther sous atmosphère inerte puis séché au dessiccateur sous vide. La recrystallisation est effectuée dans un mélange acétonitrile-éther (1:3) (cf. tableau I et III).

Dichlorure de pipérazinium (1a).

La chloroamine 1a (0,5 g), issue du traitement de 1 par le chlorure de lithium, est maintenue à 25° pendant quatre jours dans 30 ml d'un mélange acétone-eau (2:1). Après élimination du solvant, le produit est recrystallisé dans le méthanol. Rendement = 80%; $F = 178^\circ$; rmn (eau lourde): $\delta 10^{-6} = 3,55$ et $3,70$ (N-Me), 4-4,5 (multiplet complexe cycle); ir (bromure de potassium) $\nu \text{ cm}^{-1} = 1740$ (C=O).

Tableau III

Sel d'aziridinium N ₂ FSO ₃ ⁻ Az ⁺	Rendement %	F ^o (a)	Analyse centésimale			
			C%	N%	H%	
1 : 	90	88-90	Calculé pour C ₇ H ₁₄ F ₁ N ₁ O ₅ S ₁ Trouvé	34,56 34,75	5,76 5,84	5,76 5,76
2 : 	95	102-105	Calculé pour C ₁₀ H ₂₀ F ₁ N ₁ O ₅ S ₁ Trouvé	42,10 42,10	4,91 5,06	7,01 6,94
3 : 	90	132	Calculé pour C ₇ H ₁₄ F ₁ N ₁ O ₅ S ₁ Trouvé	34,56 34,65	5,76 5,87	5,76 5,83
4 : 	90	95-97	Calculé pour C ₇ H ₁₄ F ₁ N ₁ O ₅ S ₁ Trouvé	34,56 34,71	5,76 5,80	5,76 5,76
5 : 	60	117	Calculé pour C ₅ H ₉ F ₁ N ₂ O ₃ S ₁ Trouvé	30,61 30,68	14,28 14,33	4,59 4,54
6 : 	90	93-94	Calculé pour C ₁₁ H ₁₄ F ₁ N ₁ O ₄ S ₁ Trouvé	48,00 48,10	5,09 5,19	5,09 5,09
7 : 	85	238-240	Calculé pour C ₈ H ₁₈ F ₁ N ₁ O ₄ S ₁ Trouvé	39,50 39,75	5,76 5,80	7,40 7,41

(a) Point de décomposition.

Tableau IV
β-Chloroamines

No.	H _α	H _β	Me _β	N $\begin{matrix} \swarrow \text{Me} \\ \searrow \text{R} \end{matrix}$	G	Spectre de masse m/e
1α	4,08 (q) (J = 6,0; 9,6 et 12)	2,74	--	2,23 (s)	1,26 (t) 4,17 (q)	181-179, 108-106, 58
1β	3,05	4,20	--	2,29 (s)	1,30 (t) 4,19 (q)	223-221, 150-148, 100
2α	4,08 (q) (J = 5,5; 9,7 et 13,5)	2,58 et 3,12	--	1,02 (t-Bu) 2,26 (Me)	1,28 (t) 4,18 (q)	181-179, 130, 108-106
3β	3,10 (d) (J = 9,3)	4,20 (J = 6,5; 9,3)	1,45 (d) (J = 6,5)	2,34 (s)	3,68 (s)	181-179, 122-120, 116
4α	3,96 (d) (J = 10)	4,10 (J = 6,5; 10)	1,08 (d) (J = 6,5)	2,20 (s)	3,70 (s)	181-179, 122-120, 72
4β	3,10 (d) (J = 10,5)	4,20 (J = 6,5; 10,5)	1,53 (d) (J = 6,5)	2,25 (s)	3,70 (s)	181-179, 122-120, 116, 85, 84
5α	4,30 (q) (J = 6,7; 7,5 et 15)	2,85	--	2,30 (s)	--	58
5β	3,65 (q)	3,60	--	2,35 (s)	--	97, 70
6α	4,90 (q) (J = 5,0; 8,2 et 12,7)	2,60 et 3,33	--	2,25 (s)	7,50 à 8,00	213-211, 105, 77, 58

(a) Spectres enregistrés à 60 MHz à 33° dans le tétrachlorure de carbone.

Anal. Calculé pour C₁₄H₂₈Cl₂N₂O₄: C, 46,79; H, 7,79; N, 7,79. Trouvé: C, 46,54; H, 7,83; N, 7,53.

Réaction avec le chlorure de lithium.

Une solution d'un équivalent de sel d'aziridinium dissous dans 3 ml d'acétonitrile contenant 3 équivalents de chlorure de lithium est agitée en présence de 30 ml de pentane pendant 48 heures à la température ordinaire. La phase pentane est récupérée et le solvant évaporé. On obtient la chloro-amine avec un rendement pratiquement quantitatif.

Les produits obtenus sont dosés et séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative (colonne Degs 30%; 1,20 m 90°; gaz vecteur: hélium) (cf. Tableau IV).

Formation des sels d'aziridinium à partir des β-chloroamines.

A un équivalent de chloroamine dissous dans 15 fois son poids d'acétone à 0°, on ajoute le sel d'argent en solution dans l'acétone (fluorosulfonate ou perchlorate). Le mélange est ramené à température ambiante. Après 12 heures, le précipité de chlorure d'argent est éliminé par filtration et le filtrat est dilué dans 5 fois son volume par l'éther anhydre. Le sel d'aziridinium précipite. Rendement quantitatif. Les produits sont étudiés par rmn et comparés aux composés du Tableau I.

Changement de contre-anion avec le tétraphénylborate de sodium.

On prépare deux solutions contenant respectivement 2.10⁻³ mole de fluorosulfonate d'aziridinium et 2.1.10⁻³ mole de tétraphénylborate de sodium, dans 10 ml d'eau. Ces deux solutions sont ensuite mélangées, un précipité de tétraphénylborate d'aziridinium apparaît immédiatement. Ce précipité est filtré, dissous dans l'acétonitrile et reprecipité par addition d'éther. Le sel ainsi purifié est ensuite dissous dans la quantité minimum d'acétone. Le perchlorate de tétrabutylammonium (0,95 éq.) en solution dans l'acétone est additionné. Le tétraphénylborate de tétrabutylammonium est précipité par addition de méthanol et filtré. L'évaporation du solvant fournit le perchlorate d'aziridinium. Le rendement est pratiquement quantitatif. Les produits sont identifiés par rmn (Tableau V).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) O. C. Dermer et G. E. Ham, "Ethylenimine and other Aziridines", Academic Press, 1969.
- (2) T. A. Connors, "Topics in Current Chemistry", 52, 141, Springer Verlag, 1974.
- (3) D. R. Crist et N. J. Leonard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*,

Tableau V

Tétraphénylborates d'aziridinium

Az ⁺ BPh ₄ ⁻		¹ H rmn (δ 10 ⁶ ; J Hz) (a)								F°
		H _α	β _c	β _t	G	Massif BPh ₄	J _{cis}	J _{trans}	J _{gem}	
1'	2,98 3,09	3,70	3,12	2,90	1,30 (t) 4,35 (q)	6,80 à 7,50	8,50	6,30	3,20	151
2'	1,25 (<i>t</i> -Bu) 2,80 (Me)	3,82	2,90	3,15	1,25 (t) 4,25 (q)	6,80 à 7,50	8,10	7,20	-	139
3'	2,80 2,92	3,60	1,41 (d) J = 6 Hz	3,20	3,85	6,80 à 7,50	7,20	-	-	142
4'	2,90 3,05	3,41	3,45	1,51 (d) J = 5,8 Hz	3,80	6,80 à 7,50	-	6,10	-	145
5'	2,70 2,90	3,62	3,02	2,80	-	6,80 à 7,50	8,10	6,50	-	108
6'	2,95 3,11	4,51	3,34	3,20	7,50 à 8,00	6,80 à 7,50	8,0	7,5	3,4	128
7'	1,22 (<i>t</i> -Bu) 2,88 (Me)	3,41	2,72	3,11	-	6,80 à 7,50	8,5	6,9	3,1	141

(a) Spectres enregistrés à 60 MHz à 33° dans le deutéroacétonitrile.

8, 962 (1969).

(4) N. J. Leonard, R. Y. Ning et R. L. Booth, *J. Org. Chem.*, **30**, 4357 (1965).

(5) N. J. Leonard et J. V. Paukstelis, *ibid.*, **30**, 821 (1965).

(6) P. Baret, Thèse es-Sciences Physiques Grenoble (1975).

(7) C. F. Hammer, S. R. Heller et J. H. Craig, *Tetrahedron*, **28**, 239 (1972).

(8) A. P. Borsetti et D. R. Crist, *J. Heterocyclic Chem.*, **12**, 1287 (1975).

(9) C. R. Dick, *J. Org. Chem.*, **32**, 72 (1967).

(10) L'analyse complète du spectre de **7** a été effectuée en étudiant dans un premier temps le spectre de l'alcool analogue deutérié (fonction = CD₂OH).

(11) N. J. Leonard et J. A. Klainer, *J. Heterocyclic Chem.*, **8**, 215 (1971).

(12) P. D. Bartlett, S. D. Ross et C. G. Swain, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2971 (1947).

(13) P. J. Foley et R. S. Neale, *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 593 (1968).

(14) L. Wartski et C. Wakselman, *Bull. Soc. Chim. France*, 1478 (1972).

(15) F. H. Dickey, W. Fickett et H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 944 (1952).

(16) N. H. Cromwell, G. V. Hudson, R. A. Wankel et P. J. Vanderhorst, *ibid.*, **75**, 5384 (1953).

English Summary.

Aziridines bearing a functionality on a ring carbon have been treated with methyl fluorosulfonate to afford the corresponding aziridinium salts in high yields. These compounds were unambiguously characterised by the ring opening reactions using lithium chloride. Two quantitative methods for effecting counter-ion exchange are described.