

Mir Hedayatullah* et Alain Guy

Laboratoire de Chimie Organique, CNAM, 292, rue Saint Martin, 75141 Paris Cedex 03, France
reçu le 14 Mars 1978

La cycloaddition des azidosulfates d'aryle sur le norbornène dans l'acétonitrile à 25°, conduit, après perte d'azote, à des aziridines *N*-substituées par des restes aryloxysulfonyles. Par rmn et synthèse indépendante on montre que l'addition est stéréospécifique avec formation exclusive d'aziridines *exo*.

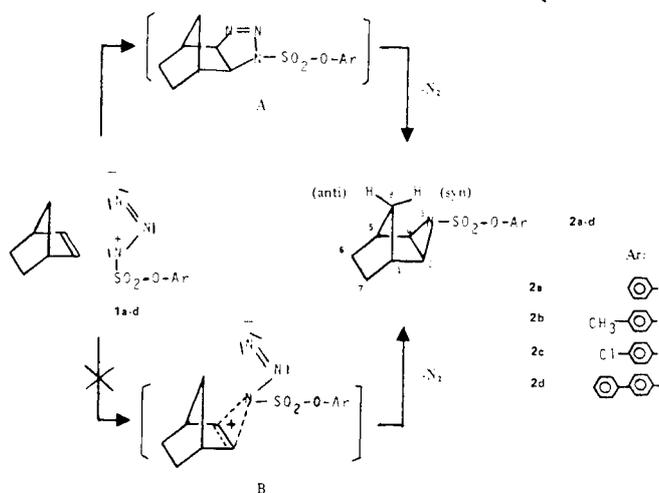
J. Heterocyclic Chem., 16, 201 (1979).

Nous avons mis au point récemment (2) la synthèse d'une nouvelle classe d'esters phénoliques, les azidosulfates d'aryle, dont la réduction a fait l'objet d'une précédente Note (3).

Parmi les nouveaux aspects de leur réactivité, nous rapportons ici, leur addition sur un système oléfinique en l'occurrence le norbornène ou bicyclo[2,2,1]heptène. Il faut noter que l'addition d'autres azotures sur des doubles liaisons a fait l'objet de nombreuses études (5, 14, 15).

Nous avons tout d'abord observé que les azidosulfates **1a-d** en solution dans l'acétonitrile, réagissent avec le norbornène en excès, vers 25°, pour conduire aux *N*-aryloxysulfonyl aza-3 tricyclo[3,2,1,0^{2,4}*exo*]octanes correspondants **2a-d** avec des rendements allant de 65 à 98%. Dans un premier temps, il y a vraisemblablement cycloaddition-1,3 avec formation intermédiaire d'une triazoline **A** que nous n'avons pas pu isoler, et qui, dans un deuxième temps, perd une molécule d'azote en fournissant l'aziridine *N*-substituée **2**. On sait en effet que dans ce type de réaction, la formation d'un état de transition à trois chaînons **B** proposée par certains auteurs (4) a été écartée au bénéfice d'un intermédiaire triazolinique à cinq chaînons **A** que l'on réussit d'ailleurs à isoler dans certains cas précis (5).

Schéma 1



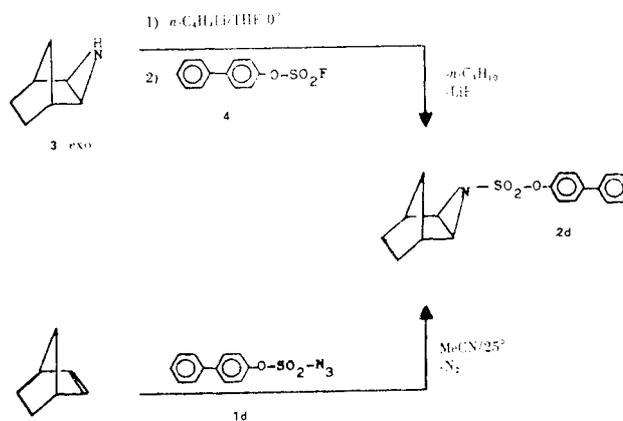
0022-152X/79/010201-02\$02.25

Nous avons noté ensuite que dans les mêmes conditions opératoires, le cyclohexène laisse les azidosulfates **1a-d** totalement inaltérés. Cette différence de réactivité vis à vis des molécules renfermant un groupe azido est expliquée d'une part par la différence des énergies de tension de ces deux oléfines (cyclohexène: 2,6 kcal/mol; norbornène: 23,6 kcal/mol) (6) et d'autre part, par une diminution appréciable des contraintes de torsion et des angles valentiels dans les états de transition pentagonaux des systèmes oléfiniques bicycliques (7-10). Notons que depuis les travaux d'Alder (16) et par la suite, la configuration *exo* des triazolines a toujours été vérifiée (17-19).

Nous avons précisée la stéréochimie de l'addition en établissant la structure *exo* des aziridines obtenues. A cet effet, nous avons synthétisé tout d'abord l'aza-3 tricyclo[3,2,1,0^{2,4}*exo*]octane authentique, (**3**), dont la structure a été démontrée par l'analyse aux rayons X (11, 12) et que nous avons fait réagir ensuite sur le fluorosulfate de phényl-4 phényle (**4**), en présence de butyllithium, vers 0°. Le point de fusion, l'analyse élémentaire, les spectres ir et de rmn du produit de condensation ainsi obtenu sont identiques à ceux du produit de cycloaddition du norbornène sur l'azidosulfate de phényl-4 phényle.

En conclusion, contrairement à d'autres aspects de leur réactivité, le comportement des azidosulfates d'aryle vis à vis du norbornène s'apparente à celui des sulfonylazides (4,5).

Schéma 2



© HeteroCorporation

PARTIE EXPERIMENTAL

Les points de fusion ont été mesurés sur banc Kofler. Les spectres de rmn ont été enregistrés au moyen d'un appareil Varian A 60 avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres ir ont été déterminés à l'aide d'un appareil Perkin Elmer model 457.

N-Aryloxysulfonyl aza-3 tricyclo[3,2,1,0^{2,4} *exo*]octanes (**2a-d**).

Mode opératoire général.

Une solution de 10 mmol d'azidosulfate d'aryle obtenu selon (2), dans 50 ml d'acétonitrile, est ajoutée vers 0°, à 20 mmoles de norbornène dissous dans 20 ml du même solvant. On laisse réagir à la température ambiante et on suit la réaction par chromatographie sur couche mince. Au bout de 15 heures tout l'azidosulfate ayant disparu, on évacue le solvant sous vide et recristallise le résidu dans un mélange de tétrachlorure de carbone/hexane.

N-Phénoxysulfonyl aza-3 tricyclo[3,2,1,0^{2,4} *exo*]octane (**2a**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 65%, $F = 102^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1360 et 1140 (SO_2), 1320 et 1165 (cycle aziridinique); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 7,32 (5H, Ar, singulet), 2,95 (2H, C₂-H et C₄-H, singulet), 2,57 (2H, C₁-H et C₅-H, singulet), 1,17 (5H, C₆-H, C₇-H et C₈-H anti, massif), 0,75 (1H, C₈-H syn, doublet $J = 10$ Hz) (20).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₅NO₃S: C, 58,86; H, 5,70; N, 5,28. Trouvé: C, 58,81; H, 5,71; N, 5,21.

N-Méthyl-4' phénoxysulfonyl aza-3 tricyclo[3,2,1,0^{2,4} *exo*]octane (**2b**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 65%. $F = 98^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1360 et 1150 (SO_2), 1320 et 1170 (cycle aziridinique); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 7,18 (4H, Ar, singulet), 2,33 (3H, CH₃, singulet), 2,97 (2H, C₂-H et C₄-H, singulet), 2,50 (2H, C₁-H et C₅-H, singulet), 1,38 (5H, C₆-H, C₇-H et C₈-H anti, massif), 0,78 (1H, C₈-H syn, doublet $J = 10$ Hz).

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₇NO₃S: C, 60,19; H, 6,13; N, 5,01. Trouvé: C, 60,03; H, 6,10; N, 5,36.

N-Chloro-4' phénoxysulfonyl aza-3 tricyclo[3,2,1,0^{2,4} *exo*]octane (**2c**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 75%, $F = 126^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1365 et 1150 (SO_2), 1315 et 1160 (cycle aziridinique); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 7,31 (4H, Ar, doublet $J = 2$ Hz), 3,02 (2H, C₂-H et C₄-H, singulet), 2,53 (2H, C₁-H et C₅-H, singulet), 1,38 (5H, C₆-H, C₇-H et C₈-H anti, massif), 0,80 (1H, C₈-H syn, doublet $J = 10$ Hz).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₄ClNO₃S: C, 52,07; H, 4,70; N, 4,67. Trouvé: C, 51,81; H, 4,68; N, 4,53.

N-Phényl-4' phénoxysulfonyl aza-3 tricyclo[3,2,1,0^{2,4} *exo*]octane (**2d**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 98%, $F = 129^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1360 et 1140 (SO_2), 1320 et 1170 (cycle aziridinique); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 7,5 (9H, Ar, massif), 3,07 (2H, C₂-H et C₄-H, singulet), 2,55 (2H, C₁-H et C₅-H, singulet), 1,4 (5H, C₆-H, C₇-H et C₈-H anti, massif), 0,8 (1H, C₈-H syn, doublet $J = 10$ Hz).

Anal. Calculé pour C₁₉H₁₉NO₃S: C, 66,84; H, 5,61; N, 4,11. Trouvé: C, 66,79; H, 5,79; N, 4,29.

Synthèse indépendante du composé **2d** par action du fluorosulfate de phényl-4 phényle (**4**) sur l'aziridine **3**.

A une solution de 0,55 g (5 mmoles) de l'aziridine **3** préparée selon (11), dans 20 ml de tétrahydrofurane anhydre, on ajoute vers 0°, sous atmosphère d'azote, 5 mmol de *n*-butyllithium en solution à 20% dans l'hexane et 1,25 g (5 mmoles) de fluorosulfate de phényl-4 phényle (**4**) obtenu selon (13) et dissous dans 5 ml de tétrahydrofurane. On laisse réagir pendant une heure à 0° puis on élimine le solvant sous vide. Le résidu, chromatographié sur couche épaisse de silice (éluant: chloroforme/éther de pétrole dans le rapport 6/4), fournit le composé **2d** avec un rendement de 50%.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) Partie 9, partie 8: voir référence (3).
- (2) M. Hedayatullah et A. Guy, *Tetrahedron Letters*, 2455 (1975).
- (3) M. Hedayatullah et A. Guy, *Synthesis*, 357 (1978).
- (4) J. E. Franz, C. Osuch et M. W. Dietrich, *J. Org. Chem.*, 29, 2922 (1964).
- (5) W. Lwowski, "Nitrenes", Interscience (1970).
- (6) N. L. Allinger et J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5734 (1972).
- (7) E. W. Gabisch, S. M. Schild Crout, D. B. Patterson et C. M. Sprecher, *ibid.*, 87, 2932 (1965).
- (8) K. B. Sharpless, J. M. Townsend et D. R. Williams, *ibid.*, 94, 295 (1972).
- (9) R. Criegge, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14, 745 (1975).
- (10) A. S. Bailey et J. E. White, *J. Chem. Soc., B*, 819 (1966). Ces auteurs signalent, par exemple, que la réactivité du norbornène vis à vis de l'azoture de picryle est 8000 fois plus grande que celle du cyclohexène.
- (11) O. E. Edwards, J. W. Elder, M. Lesage et R. W. Retallack, *Can. J. Chem.*, 53, 1019 (1975).
- (12) E. M. Gopalakrishna, *Acta Crystallogr., B*, 28, 2734 (1972).
- (13) M. Hedayatullah, A. Guy et L. Denivelle, *C. R. Acad. Sci. C*, 278, 57 (1974).
- (14) R. Huisgen, G. Szeimies et L. Mebius, *Chem. Ber.*, 100, 2492 (1967).
- (15) P. Scheiner, J. H. Schomaker, S. Deming et W. J. Libbey, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 306 (1965).
- (16) K. Alder et G. Stein, *Ann. Chem.*, 485, 211 (1931).
- (17) R. Huisgen, R. Sustmann et K. Bunge, *Chem. Ber.*, 105, 1324 (1972).
- (18) P. Scheiner, *J. Org. Chem.*, 30, 7 (1965).
- (19) D. M. Stout, T. Takaya et A. I. Meyers, *ibid.*, 40, 563 (1975).
- (20) Dans les composés **2a-d** le proton C₈-H syn étant blindé par l'atome d'azote, le signal correspondant apparaît vers 0,75-0,80 ppm (le signal des protons en position 8 "normaux" se situe vers 1,4-1,5 ppm).

English Summary.

The cycloaddition of aryl azidosulfates to norbornene, in acetonitrile, at 25°, after loss of nitrogen, gives *N*-aryloxysulfonyl-aziridines. The stereospecificity of the addition with formation of *exo*-aziridines is shown by nmr and by independent synthesis.