

Stéréochimie de la quaternisation, synthèses stéréodirigées de  
composés *N*-tridéutériométhylés et attribution de leurs configurations  
relatives par effet Overhauser nucléaire (1)

*Eve-Marie Rivoirard, Paul Baret, André Boucherle\*, Claude Gey et Jean-Louis Pierre*

Laboratoire de Chimie Organique, Université Grenoble I, B.P. 53 X, 38041 Grenoble-Cedex, France;

\*Laboratoire de Chimie et Toxicologie, Faculté de Pharmacie, 38240 Meylan

reçu le 23 Mai 1978

Diverses aziridines C-fonctionnalisées *N*-méthylées et *N*-éthylées ou *N*-tridéutériométhylées, de configuration à l'azote déterminée, sont quaternisées à différentes températures respectivement par le fluorosulfate de méthyle et le fluorosulfate de méthyle- $d_3$ . Les configurations des ions aziridiniums épimères formés sont établies par effet Overhauser nucléaire. La stéréochimie de la réaction est discutée.

*J. Heterocyclic Chem.*, 16, 327 (1979).

Les effets biologiques des moutardes à l'azote, associés à leurs formes cycliques, ont suscité de nombreux travaux sur les sels d'aziridinium (5,6). Nous avons précédemment décrit (2) la synthèse, la caractérisation et des premières études de la réactivité de sels d'aziridinium C-fonctionnalisés impliquant un contre-anion peu nucléophile, condition nécessaire à la stabilité des produits considérés.

Parallèlement à l'étude pharmacologique, nous avons entrepris sur ces composés des études nécessitant la préparation de stéréoisomères *N*-diméthylés, sélectivement marqués au deutérium sur l'un des deux méthyles, *cis* ou *trans* de la fonction (Figure 1).

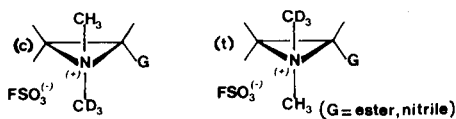


Figure 1

L'application à ce problème de la méthode de synthèse que nous avons décrite (2) (quaternisation directe des aziridines par le fluorosulfate de méthyle) impliquait en fait une étude de la stéréochimie de cette réaction. La stéréochimie de la quaternisation d'aziridines non fonctionnalisées avait été étudiée par Bottini (7,8,9). Malheureusement, dans le cas de la réaction avec les halogénures d'alkyle, les ions halogénures catalysent l'équilibration des ions aziridiniums stéréoisomères. Dans quelques cas, cependant, Bottini avait utilisé le benzène sulfonate de méthyle pour obtenir des sels configurationnellement stables.

#### Résultats.

La stéréochimie de la quaternisation a été étudiée sur les aziridines **1** à **5d** (Figure II).

Les composés **1**, **2**, **3** et **5** ont été décrits (7,8,9); **4** a été préparé par la méthode de Cromwell en utilisant le bromo-2 butène-2 oate de méthyle et l'éthylamine. Les

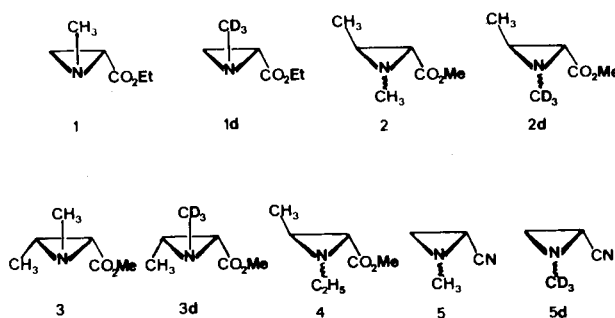


Figure II

aziridines **1d**, **2d**, **3d** et **5d** ont été obtenues en traitant le composé  $\alpha$ -bromoéthylénique par la méthylamine- $d_3$  libérée *in-situ* par action du diazabicycloundécène (DBU) sur le chlorhydrate correspondant; elles sont aisément identifiées par comparaison à leurs homologues non deutériés.

#### Stéréochimie des aziridines **1** à **5d**.

La configuration relative du groupement fonctionnel et de l'alkyle en  $\beta$  sur le cycle (cas de **2**, **2d**, **3**, **3d** et **4**) est établie au moyen du couplage vicinal des deux protons aziridiniums (10,11). Il a été montré que la configuration à l'azote de **1** et **3** est exclusivement du type A (Tableau I) (fonction et doublet de l'azote *cis*), l'inversion de l'atome d'azote n'est pas observée (11). Ces conclusions sont évidemment étendues à **1d** et **3d**. Pour les composés **2** ainsi que **2d**, **4**, **5** ainsi que **5d**, les deux invertomères A et B sont présents à l'équilibre. L'aziridine **2** avait été décrite par Wartski (12) et nous l'avons réexaminée dans une gamme de température un peu différente ainsi que dans l'éther deutérié dans lequel les réactions de quaternisation sont réalisées. Le spectre rnm du mélange des invertomères de **4**, dont la complexité est accrue par la non-équivalence des protons méthyléniques du groupe *N*-éthyle, n'a pu être analysé qu'à 250 MHz, en solution

Tableau I

Configuration à l'azote des aziridines de départ



1, 1d

Configuration A exclusivement

 $A \rightleftharpoons B \quad T_c(a) = 43^\circ; \Delta G_c^\ddagger = 16,9 \text{ kcal. mole}^{-1} \text{ (deutérochloroforme)}$ 

2, 2d

|    |     |     |     |     |     |     |     |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| T° | -60 | -40 | +10 | +25 | -50 | -30 | +30 |
| A% | 27  | 30  | 37  | 40  | 20  | 22  | 26  |
| B% | 73  | 70  | 63  | 60  | 80  | 78  | 74  |

Solvant = deutérochloroforme

Solvant = éther éthylique-d<sub>10</sub>

3, 3d

Configuration A exclusivement

 $A \rightleftharpoons B \quad T_c = 40^\circ; \Delta G_c^\ddagger = 16,6 \text{ kcal. mole}^{-1} \text{ (acétonitrile-d}_3\text{)}$ 

4

|    |     |     |     |     |
|----|-----|-----|-----|-----|
| T° | -60 | -30 | -10 | +20 |
| A% | 36  | 42  | 45  | 48  |
| B% | 64  | 58  | 55  | 52  |

L'analyse des spectres pris dans éther éthylique-d<sub>10</sub> n'a pu être effectuée.Solvant = acétonitrile-d<sub>3</sub>

5, 5d

|    |     |     |     |     |     |     |     |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| T° | -60 | -40 | -10 | +35 | -60 | -40 | +27 |
| A% | 84  | 82  | 80  | 77  | 72  | 71  | 66  |
| B% | 16  | 18  | 20  | 23  | 28  | 29  | 34  |

Solvant = deutérochloroforme

Solvant = éther éthylique-d<sub>10</sub>(a) T<sub>c</sub> = température de coalescence.

dans l'acétonitrile-d<sub>3</sub>. Les résultats concernant l'inversion à l'azote sont regroupés dans le Tableau I.

Réactions de quaternisation.

Le traitement de 1, 2, 3 et 5 par le fluorosulfate de méthyle dans l'éther conduit aux sels d'aziridinium correspondants 6, 7, 8 et 10 (Tableau II) (2).

Les aziridines 1, 2, 3 et 5 ont été traitées selon (2) à différentes températures par le fluorosulfate de méthyle-d<sub>3</sub>; les aziridines 1d, 2d, 3d, 4 et 5d ont été traitées de la même façon par le fluorosulfate de méthyle. Les sels d'aziridinium obtenus sont chimiquement et stéréochimiquement stables. La réaction est sous contrôle cinétique; les sels stéréoisomères ne s'équilibrent pas dans les conditions de la réaction.

A titre d'exemple, l'ouverture nucléophile des sels d'aziridinium respectivement obtenus à partir de 1 et 1d par le chlorure de lithium, suivie de la recyclisation par le fluorosulfate d'argent (2) fournit un mélange équimoléculaire des sels stéréoisomères 6c et 6t (Figure III), facilement dosés par rnm et dont les configurations

relatives sont établies au paragraphe suivant. Du fait de l'inversion rapide de l'azote et de la libre rotation dans le composé d'ouverture issu de 1 et 1d, les états de transition conduisant aux stéréoisomères 6c et 6t ont même énergie, aux effets isotopiques près (ici négligeables).

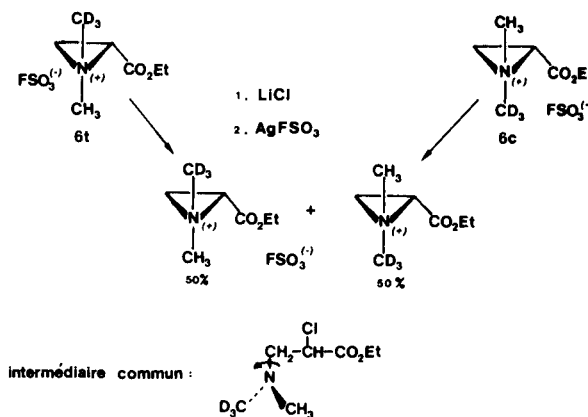


Figure III

Il n'en est pas de même si ces réactions d'ouverture nucléophile et de recyclisation sont appliquées aux stéréoisomères issus de la quaternisation de **4** (Tableau II). Les états de transition reconduisant aux composés **9c** et **9t** n'ont pas même énergie (Figure IV). Il n'est pas nécessaire d'isoler les régioisomères d'ouverture, l'attaque par les ions chlorures ainsi que la cyclisation par le fluorosulfate d'argent étant stéréospécifiques (2).

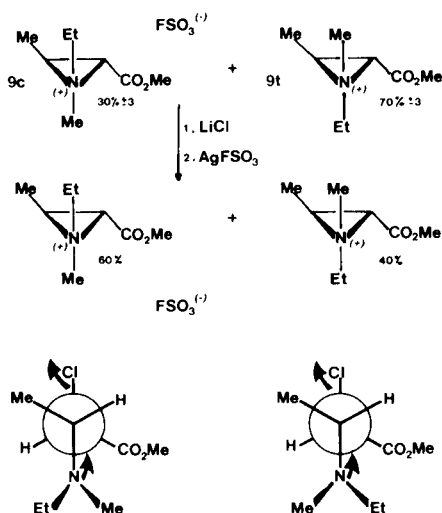


Figure IV

Les résultats des réactions de quaternisation sont consignés dans les Tableaux II et III, après établissement des configurations relatives des produits.

Configurations relatives des sels d'aziridinium; effet Overhauser nucléaire.

La constitution des sels d'aziridinium préparés dans ce travail est établie sans ambiguïté par comparaison de leurs spectres rmn avec ceux des produits *N*-diméthylés **6**, **7**, **8** et **10** décrits dans (2). Il est plus délicat d'établir les configurations relatives des stéréoisomères obtenus. Les deux groupes *N*-méthyles des sels de référence sont non-équivalents; pour chaque isomère mono *N*-tridéutériométhylé préparé, un seul de ces deux groupes est retrouvé dans le spectre rmn (absence d'effet isotopique sur le déplacement chimique du *N*-méthyle). Cependant, nous ne disposons pas de critère simple permettant de préciser la position relative, *cis* ou *trans* de la fonction, du *N*-méthyle considéré. Les effets intramoléculaires sur les déplacements chimiques ne constituent pas un critère rigoureux pour aborder ce problème, aucune étude antérieure n'étant faite concernant des sels d'aziridinium *C*-fonctionnalisés. Nous avons attribué avec certitude les déplacements chimiques des groupes *N*-méthyles et, par suite, les configurations relatives des sels d'aziridinium (Tableau II), par étude de l'effet Overhauser nucléaire

Tableau II  
Réaction de quaternisation, attribution des déplacements chimiques par effet Overhauser

| Aziridine de départ | Fluorosulfate d'aziridinium |         | Sel de référence (2) (FSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) |
|---------------------|-----------------------------|---------|---|
| 1; 1d               | 6c<br>                      | 6t<br>  | 6<br>   |
| 2; 2d               | 7c<br>                      | 7t<br>  | 7<br>   |
| 3; 3d               | 8c<br>                      | 8t<br>  | 8<br>   |
| 4                   | 9c<br>                      | 9t<br>  | —   |
| 5; 5d               | 10c<br>                     | 10t<br> | 10<br>  |

sur les composés *N*-diméthylés **6**, **7**, **8** et **10** et sur les deux stéréoisomères **9c** et **9t** issus de **4**. L'irradiation des protons des groupes *N*-méthyles situés en *cis* des groupes β<sub>t</sub> et α provoque des variations d'intensité des signaux correspondants de 10 à 30% selon les composés. Le détail de ces études est rapporté en Partie Expérimentale.

Discussion et conclusions.

Du point de vue de la synthèse organique, nous avons pu avec des précurseurs aziridiniques de configuration à l'azote unique, cas de **1**, **1d**, **3** et **3d**, préparer avec une stéréosélection de 100% et un rendement pratiquement quantitatif l'un et l'autre des stéréoisomères mono *N*-déutériométhylés. Lorsque les deux invertomères à l'azote sont présents dans le précurseur aziridinique, la synthèse conduit aux deux stéréoisomères possibles, mais nous disposons de deux voies de stéréosélectivités complémentaires.

Un certain nombre de remarques peuvent être faites concernant le cours stérique des réactions de quaternisation, réactions usuellement décrites comme des processus S<sub>N</sub><sup>2</sup> sur l'agent alkylant avec conservation de la configuration de l'amine (Figure V).



Figure V

Il en résulte donc que la relation *cis* ou *trans* d'un groupe-ment *N*-méthyle avec la fonction G dans le précurseur

Tableau III

Stéréochimie des réactions de quaternisation en fonction de la température

| Aziridine | Réactif                          | T°        | % Stéréoisomère  |                  |
|-----------|----------------------------------|-----------|------------------|------------------|
| <b>1</b>  | FSO <sub>3</sub> CD <sub>3</sub> | -60 à +10 | <b>6c</b> 100    | <b>6t</b> 0      |
| <b>1d</b> | FSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | -60 à +10 | <b>6c</b> 0      | <b>6t</b> 100    |
| <b>2</b>  | FSO <sub>3</sub> CD <sub>3</sub> | -60       | <b>7c</b> 27     | <b>7t</b> 73     |
|           |                                  | -40       | 29,5             | 70,5             |
|           |                                  | -10       | 30               | 70               |
|           |                                  | +10       | 36               | 64               |
| <b>2d</b> | FSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | -60       | <b>7c</b> 74     | <b>7t</b> 26     |
|           |                                  | -40       | 70               | 30               |
|           |                                  | -10       | 69               | 31               |
|           |                                  | +10       | 63               | 37               |
| <b>3</b>  | FSO <sub>3</sub> CD <sub>3</sub> | -60 à +10 | <b>8c</b> 100    | <b>8t</b> 0      |
| <b>3d</b> | FSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | -60 à +10 | <b>8c</b> 0      | <b>8t</b> 100    |
| <b>4</b>  | FSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | -60 à +10 | <b>9c</b> 30 ± 3 | <b>9t</b> 70 ± 3 |
| <b>5</b>  | FSO <sub>3</sub> CD <sub>3</sub> | -60       | <b>10c</b> 70    | <b>10t</b> 30    |
|           |                                  | -40       | 68               | 32               |
|           |                                  | -10       | 66               | 34               |
| <b>5d</b> | FSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | -60       | <b>10c</b> 35    | <b>10t</b> 65    |
|           |                                  | -40       | 33               | 67               |
|           |                                  | -10       | 30               | 70               |

aziridinique est conservée dans l'ion aziridinium obtenu: l'alkyle ajouté prend la place du doublet avec rétention de la configuration sur l'azote (Figure VI). Etudiant la diméthyl-1,2 isopropyl-3 aziridine de configuration *trans* au niveau des carbones du cycle, Bottini et coll. (9) ont estimé que l'inversion de l'azote était rapide devant la réaction de quaternisation et que, par suite, le principe de Curtin-Hammett devait s'appliquer. D'autre part, ces auteurs ont montré que l'attaque du côté le moins encombré de l'aziridine était favorisée.

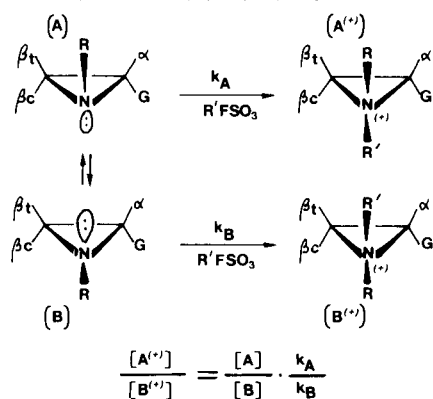


Figure VI

Dans les cas **1**, **1d**, **3** et **3d**, le rapport des populations  $\frac{[A]}{[B]}$  est très grand (seul A est mis en évidence) et, bien que  $k_B$  doive être supérieur à  $k_A$  (en particulier pour **3** et **3d**) seul A<sup>+</sup> est mis en évidence. Lorsqu'un seul invertomère à l'azote est présent dans le précurseur, tout se passe en pratique comme si l'azote ne s'inversait pas: un seul produit est obtenu dans lequel l'agent alkylant a pris la place du doublet d'électrons. Pour les termes dans lesquels interviennent les configurations A et B, le rapport  $\frac{k_A}{k_B}$  peut être déterminé aisément, connaissant  $\frac{[A]}{[B]}$  et  $\frac{[A^+]}{[B^+]}$

Tableau IV (13)

| (a)                   | <b>2</b> |      |      | <b>5</b> |      |      |
|-----------------------|----------|------|------|----------|------|------|
| T°                    | -50      | -30  | +10  | -60      | -40  | +10  |
| $\frac{[A^+]}{[B^+]}$ | 0,39     | 0,45 | 0,58 | 2,33     | 2,12 | 1,7  |
| $\frac{[A]}{[B]}$     | 0,25     | 0,28 | 0,31 | 2,57     | 2,45 | 2,22 |
| $\frac{k_A}{k_B}$     | 1,56     | 1,60 | 1,87 | 0,90     | 0,86 | 0,76 |

(a) En solution dans l'éther éthylique-d<sub>10</sub>.

(Tableau IV);  $\frac{k_A}{k_B}$  varie largement avec la température ce qui est logique.

Pour **2**, A réagit plus vite que B, ce qui est normal si l'effet stérique dans l'approche du réactif est le facteur prépondérant, le méthyle étant plus encombrant que le groupe méthoxycarbone. L'aziridine **4** donne un résultat semblable à celui de **2** ce qui est normal compte tenu de l'identité des effets stériques mis-en-jeu (14). Dans le cas de **5**, B impliquant l'attaque de la face la moins encombrée réagit effectivement plus vite que A.

Les réactivités relatives des invertomères reflètent bien un contrôle stérique dans l'approche de l'agent alkylant ce qui est en accord avec les conclusions antérieures de Bottini. Le sens de la stéréosélectivité dans la quaternisation des aziridines peut donc être aisément prévu.

#### 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 dans le cas des sels d'aziridinium. Les spectres rmn ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R24, fonctionnant à 60 mégahertz. Les produits **4**, **9c** et **9t** ont été étudiés à l'aide d'un appareil CAMECA fonctionnant à 250 mégahertz. Les cpv ont été effectuées sur appareil Varian Aérogaph, avec l'hélium comme gaz vecteur.

Aziridines deutériées: **1d**, **2d**, **3d**, **5d**.

A un mélange de bromure éthylénique, de triéthylamine (1,2 équiv.) dans l'éther anhydre, maintenu à -40° sous azote, on ajoute le chlorhydrate de méthylamine-d<sub>3</sub> (3 équiv.). On ajoute goutte à goutte le diaza-1,5 bicyclo[5.4.0]undécène-5 (DBU). Le mélange est progressivement ramené à la température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par cem ou cpv. Les aziridines deutériées sont isolées par cpv préparative (Ucon polar 30%; 1,2 m, 90°, hélium 40 ml/min.). Rendements: 65 à 70%.

Les produits sont identifiés par comparaison cpv et rmn à des échantillons authentiques non deutériés.

Synthèse de l'éthyl-1 méthyl-2 méthoxycarbone-3 aziridine (**4**).

Ce composé préparé selon Cromwell a été purifié et isolé par cpv préparative (carbowax 30%, 3 m, 100°, hélium 40 ml/min.); le mélange obtenu contient 60% de l'isomère *trans* et 40% de l'isomère *cis*, Rendement: 70%, **4 trans**: ir (film)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> - 1720 (C=O); rmn (acétonitrile-d<sub>3</sub>): les deux invertomères s'échangent lentement à 20°; invertomère A:  $\delta$ .10<sup>-6</sup> = 1,16 (doublet, J = 5,2 Hz) (Me-cycle), 1,01 (triplet J = 7,2 Hz) (éthyle), 2,4 à 2,8 (multiplet) (éthyle), 3,67 (singulet) (méthoxycarbone), 2,08 (octet) (H<sub>β</sub>), 1,86 (doublet, J = 2,5 Hz) (H<sub>α</sub>); invertomère B:  $\delta$ .10<sup>-6</sup> = 1,29 (doublet, J = 6,0 Hz) (Me-cycle), 1,12 (triplet, J = 7,4 Hz) (éthyle), 2,4 à 2,8 (multiplet) (éthyle), 3,64 (singulet) (méthoxycarbone), 2,34 (octet) (H<sub>β</sub>), 2,26 (doublet, J = 2,5 Hz) (H<sub>α</sub>).

*Anal.* Calculé pour C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>: C, 58,74; H, 9,09; N, 9,79. Trouvé: C, 58,58; H, 9,11; N, 9,60.

Quaternisation des aziridines.

A un équivalent d'aziridine (2.10<sup>-3</sup>M) en solution dans l'éther

anhydre maintenue à différentes températures (-60 à +10°), on ajoute deux équivalents de fluorosulfate de méthyle (ou méthyle-d<sub>3</sub>). Le précipité est filtré sous atmosphère d'azote, lavé à l'éther puis placé au dessiccateur sous vide. La recrystallisation est effectuée dans un mélange acétonitrile-éther (1:3).

Fluorosulfates de diméthyl-1,2 éthyl-1 méthoxycarbone-3 aziridinium.

Composé **9c**.

Ce composé présente le spectre rmn suivant (acétonitrile-d<sub>3</sub>, 250 MHz): 1,66 (doublet, J = 6,3) (Me-carbone du cycle), 1,33 (triplet, J = 7,5 Hz) (éthyle), 3,2 à 3,6 (multiplet) (éthyle), 3,06 (singulet) (N-Me), 3,88 (singulet) (méthoxycarbone), 3,57 (multiplet) (H<sub>β</sub>), 3,72 (doublet, J = 7,4 Hz) (H<sub>α</sub>).

Composé **9t**.

Ce composé présente le spectre rmn suivant (acétonitrile-d<sub>3</sub>, 250 MHz): 1,68 (doublet, J = 6,3 Hz) (Me-carbone du cycle), 1,33 (triplet, J = 7,5 Hz) (éthyle), 3,2 à 3,6 (multiplet) (éthyle), 3,12 (singulet) (N-Me), 3,88 (singulet) (méthoxycarbone), 3,57 (octet) (H<sub>β</sub>), 3,71 (doublet, J = 7,5 Hz) (H<sub>α</sub>).

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>F<sub>1</sub>N<sub>1</sub>O<sub>5</sub>S<sub>1</sub>: C, 37,35; N, 5,45; H, 6,22. Trouvé: C, 37,43; N, 5,51; H, 6,33.

Etude des effets Overhauser nucléaire (NOE).

Les spectres rmn ont été réalisés sur des échantillons en solution dans l'acétonitrile-d<sub>3</sub>, soigneusement dégazés. Composé **6** (Varian HA 100), l'irradiation du pic *N*-méthyle situé à champ fort (3,15 ppm) entraîne un effet NOE de 17% sur le quadruplet situé à 3,86 ppm (H<sub>α</sub>), alors que l'irradiation du *N*-méthyle situé à 3,18 ppm n'entraîne aucun effet. Donc *N*-Me à 3,15 ppm est *cis* de H<sub>α</sub>. Composé **7** (Cameca 250), l'irradiation du *N*-méthyle à 3,20 ppm entraîne un effet NOE de 16% sur le doublet *C*-méthyle alors que l'irradiation du *N*-méthyle à 3,07 ppm n'a aucun effet: le *N*-méthyle à champ faible est *cis* du *C*-méthyle. Composé **8** (Cameca 250), l'irradiation du *N*-méthyle à 3,18 ppm entraîne un effet NOE de 29% sur le doublet H<sub>α</sub>, aucun effet n'est observé par irradiation du *N*-méthyle situé à 3,13. Composé **9** (Varian HA 100), l'irradiation du pic *N*-méthyle à champ faible (3,12 ppm) entraîne un effet NOE de 10% sur le doublet *C*-méthyle du produit majoritaire. Le produit majoritaire a donc son *N*-méthyle *cis* par rapport au *C*-méthyle. Composé **10** (Varian HA 100), l'irradiation du *N*-méthyle situé à 3,19 ppm entraîne un effet de 30% sur le proton H<sub>α</sub>, aucun effet n'est observé par irradiation du *N*-méthyle situé à 3,27: H<sub>α</sub> et *N*-méthyle à champ fort sont *cis*.

#### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) Partie précédente: réf. (2). Ce travail constitue en outre le mémoire XIV d'une série "Stéréochimie en série aziridine" (cf 3,4).
- (2) J. L. Pierre, P. Baret et E. M. Rivoirard, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 817 (1978).
- (3) P. Baret, M. Bourgeois, C. Gey et J. L. Pierre, *Tetrahedron*, sous presse.
- (4) P. Baret, J. L. Pierre et R. Perraud, *Bull. Soc. Chim. France*, 707 (1975).
- (5) O. C. Dermer et G. E. Ham, "Ethylenimine and others aziridines," Ac. Press, 1969.
- (6) D. R. Crist et N. J. Leonard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 962 (1969).
- (7) A. T. Bottini et R. L. Van Etten, *J. Org. Chem.*, **30**, 575 (1965).

(8) A. T. Bottini, B. F. Dowden et L. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3249 (1965).

(9) A. T. Bottini, B. F. Dowden et R. L. Van Etten, *ibid.*, **87**, 3250 (1965).

(10) P. Baret, Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques Grenoble, 1975.

(11) J. L. Pierre, P. Baret et P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim. France*, 3619 (1971).

(12) L. Wartski, *C. R. Acad. Scie.*, **273 C**, 1005 (1971).

(13) Les résultats obtenus avec **2d** et **5d** sont très logiquement inversés et les commentaires strictement les mêmes; il était cependant nécessaire de vérifier cette complémentarité.

(14) Nous ne discutons pas plus avant le cas de **4**, en l'absence

de résultats expérimentaux utilisables concernant le rapport  $\frac{[A]}{[B]}$  dans l'éther éthylique- $d_{10}$ , milieu réactionnel. Il est toutefois probable que  $\frac{k_A}{k_B}$  pour **4** soit très comparable à  $\frac{k_A}{k_B}$  pour **2**

English Summary.

Aziridines bearing a functionality on a ring carbon and an alkyl or deuteriomethyl group on nitrogen have been quaternized at different temperatures. The configurations of the resulting, stable, diastereomeric aziridinium ions have been assigned by Nuclear Overhauser effect. The stereoselectivity in quaternization is discussed.