

Jacques Expert, Yvonne Gelas-Mialhe et Roger Vessière

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Clermont II,

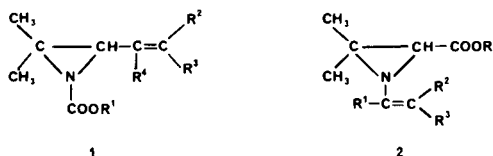
B. P. 45, 63170 Aubière, France

Reçu le 11 Juillet 1984

Les diméthyl-3,3 vinyl-2 éthoxycarbonyl-1 aziridines sont préparées par action de phosphoranes, phosphonate ou α -triméthylsilylcarbanion sur des acyl-2 aziridines. Nous décrivons également la synthèse d'une diméthyl-3,3 éthoxycarbonyl-2 *N*-vinylaziridine. Ces composés constituent des analogues des esters chrysanthémiques et pyréthriques.

J. Heterocyclic Chem., **22**, 1285 (1985).

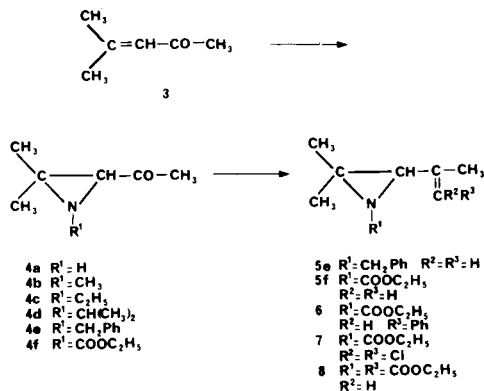
De nombreux travaux se sont développés autour de la synthèse d'esters cyclopropaniques depuis la découverte de l'activité insecticide des esters chrysanthémiques et pyréthriques contenus dans l'extrait naturel des fleurs de *chrysanthemum cinerariaefolium* [2]. Dans le cadre de notre programme de recherche concernant l'étude des vinylaziridines [3] nous nous sommes intéressés à la synthèse d'analogues azotés de ces esters; ce sont les composés répondant aux formules **1** et **2**.



Quelques composés **1** sont décrits dans la littérature [4]. Les matières premières nécessaires à leur préparation sont constituées par des diènes-1,3 convenablement substitués sur lesquels on réalise, soit une addition photochimique de nitrène, soit une époxydation; dans ce dernier cas l'époxyde est ouvert par l'azoture de sodium, la cyclisation de l'intermédiaire azoté conduit ensuite à l'aziridine attendue.

Le schéma 1 précise les composés de type **1** que nous avons préparés.

Schéma 1

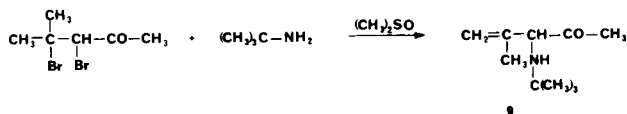


L'action du brome puis de l'ammoniac sur l'oxyde de mésityle (**3**) conduit à la diméthyl-3,3 acétyl-2 aziridine (**4a**) qui réagit ensuite avec le chloroformate d'éthyle pour former l'éthoxycarbonyl-1 diméthyl-3,3 acétyl-2 aziridine (**4f**) attendue. Ce composé est identifié par ses spectres et par comparaison avec un échantillon authentique que nous avons préparé par action de l'azidoformate d'éthyle sur l'oxyde de mésityle (**3**) selon un mode opératoire décrit [5]. La purification de cette aziridine par distillation provoque son isomérisation partielle en éthoxycarbonyl-1 tr i m é t h y l -

2,2,4 oxazoline [5], ce qui réduit le rendement de la préparation. Les amines primaires réagissent également sur la dibromo-3,4 méthyl-4 pentanone-2 pour conduire aux aziridines **4b** à **4e** attendues; les faibles rendements observés après purification proviennent d'une décomposition des aziridines. Une étude réalisée sur les composés **4b** et **4e** montre que cette décomposition est favorisée par chauffage; elle conduit respectivement au triméthyl-1,2,4 pyrrole et au diméthyl-2,4 *N*-benzylpyrrole. Des réarrangements analogues sont décrits dans la littérature [6].

Dans l'action de la *t*-butylamine sur la dibromo-3,4 méthyl-4 pentanone-2, nous n'avons pas isolé l'aziridine attendue. Lorsque la réaction est effectuée en solution benzénique, elle conduit à la méthyl-4 bromo-3 pentène-3 one-2; au sein de diméthylsulfoxyde le produit isolé est identifié à la cétone **9** (schéma 2).

Schéma 2



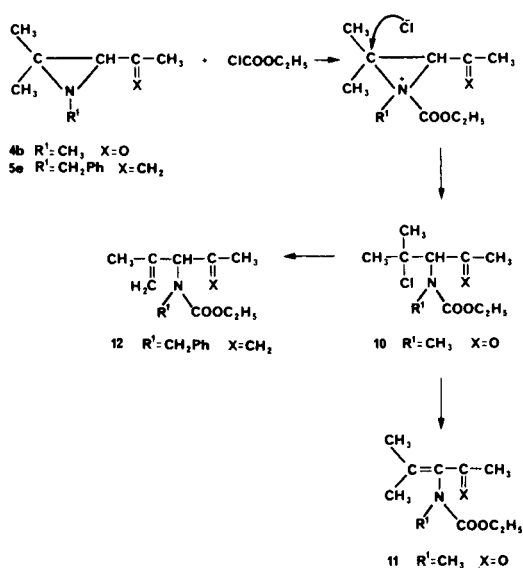
La littérature [7] signale des réactions comparables.

Le méthylènetriphénylphosphorane et le benzyldène-triphénylphosphorane réagissent sur l'acétyl-2 aziridine **4f** pour conduire aux dérivés attendus **5f** et **6** (schéma 1). Au départ du benzyldène-triphénylphosphorane, on obtient les isomères E et Z de l'aziridine **6**. La faible réactivité des phosphoranes fonctionnalisés vis-à-vis des cétones a été maintes fois signalée, les réactions nécessitent généra-

lement un chauffage prolongé. De telles conditions sont favorables à une isomérisation thermique des acyl-2 aziridines. Nous avons donc préparé l'aziridine **7** par action du dichlorométhylphosphonate de diéthyle [10] sur l'acyl-2 aziridine **4f**. L'aziridine **8** est préparée par action à basse température de l'anion dérivé du triméthylsilylacétate d'éthyle [11] sur l'acyl-2 aziridine **4f**. Un seul isomère de l'oléfine **8** est obtenu au cours de cette réaction.

L'action du chloroformate d'éthyle sur les *N*-alkylaziridines **4b** et **5e** pouvait fournir une autre voie d'accès aux *N*-éthoxycarbonylaziridines **4f** et **5f** [9]. Cette réaction conduit, en fait, à des produits d'ouverture du cycle, **10** et **11** d'une part ($10/11 = 15/85$), [12] d'autre part, dont la formation est attribuée à une attaque de l'ion chlorure sur l'atome de carbone C-3 du cycle aziridine porteur des deux groupements méthyle (schéma 3).

Schéma 3



Le schéma 4 résume les réactions que nous avons étudiées pour accéder aux azapyréthrates **2**.

Aucune aziridine n'est formée au cours de la réaction de la *t*-butylamine ou de l'isopropylamine sur le dibromo-2,3 méthyl-3 butanoate d'éthyle (**13**) dans les conditions classiques de préparations des éthoxycarbonyl-2 aziridines [12]. Seul est isolé l'ester α -bromé α, β -éthylénique provenant de l'élimination d'un équivalent d'acide bromhydrique. Il en est de même dans la réaction de l'ammoniac liquide sur l'ester **13**. Au sein de diméthylsulfoxyde, la *t*-butylamine réagit sur l'ester **13** pour conduire à l'aminoester β, γ -éthylénique **14** (schéma 4).

En revanche, l'action, sous pression, de l'ammoniac dissous dans le diméthylsulfoxyde sur l'ester **13** conduit à l'aziridine **15** (schéma 4).

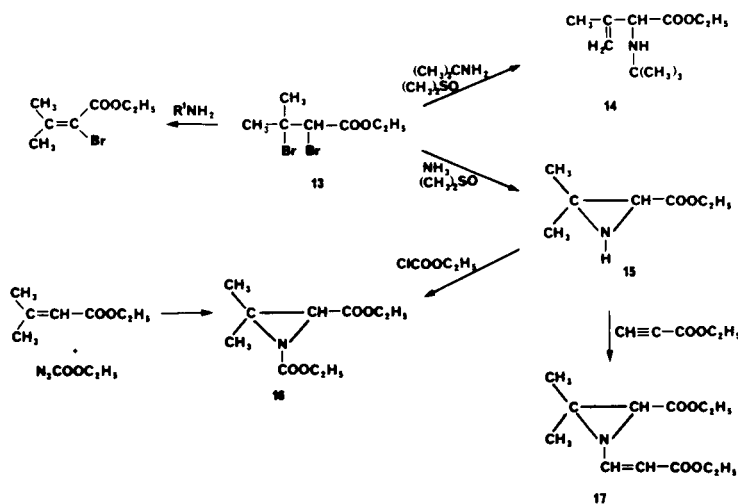
L'aziridine **15** est identifiée par ses spectres ainsi que par l'obtention, en présence de chloroformate d'éthyle, de la diéthoxycarbonyl-1,2 aziridine **16** identifiée par comparaison avec un échantillon authentique [4b] préparé par action de l'azidoformate d'éthyle sur le méthyl-3 butène-2 oate d'éthyle (schéma 4).

L'action, sur l'aziridine **15**, du propiolate d'éthyle en solution alcoolique conduit, en accord avec la littérature [3c], à un mélange des isomères E et Z de l'aziridine **17** dans le rapport $17E/17Z = 40/60$.

Conclusion.

Notre travail montre qu'il est possible de préparer des analogues azotés des esters chrysanthémiques et pyréthriques. Les rendements qui sont généralement modestes n'ont pas été optimisés, ils doivent pouvoir être améliorés. L'obtention des esters provenant des alcools que l'on trouve dans les pyréthroïdes actifs ne devrait pas poser de problèmes et nous pensons qu'il serait intéressant d'étudier les propriétés insecticides des produits, quelques essais effectués dans ce sens ayant donné des résultats encourageants [4c].

Schéma 4



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés dans le deutériochloroforme, sauf indication contraire précisée dans le texte, à l'aide des appareils Perkin-Elmer R 24 et Varian T 60 pour ^1H et Jeol FX 60 pour ^{13}C , en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hertz. Les spectres infrarouge ont été effectués sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 157. Les chromatographies sur colonne ont été réalisées, soit sur gel de silice 60 (Merck 7734), soit à moyenne pression sur Lichoprep Si 60 (colonnes Merck Lobar).

Dibromo-3,4 méthyl-4 pentanone-2 [13].

Ce composé est préparé selon un mode opératoire décrit [13].

Acétyl-2 diméthyl-3,3 aziridine (**4a**).

Selon un mode opératoire décrit [14], 0,07 mol (18,1 g) de cétone dibromée sont ajoutées goutte à goutte à 800 ml d'ammoniac refroidi à -78° . On poursuit l'agitation pendant 2 heures à -78° puis ajoute 2 équivalents de triéthylamine. Le mélange est agité pendant 48 heures à -78° puis à température ambiante jusqu'à évaporation de l'ammoniac. On reprend à l'éther, filtre et sèche la solution. Après évaporation du solvant on obtient 6,8 g de produit brut constitué, d'après son spectre de rmn, de l'aziridine **4a** pratiquement pure, le rendement est de 86%. Une chromatographie sur colonne avec 5% de méthanol dans du chloroforme comme éluant permet d'obtenir un produit rigoureusement pur, le rendement est alors de 30%; rmn ^1H : δ ppm 1,15 (singulet, 3H), 1,30 (singulet, 3H), 2,28 (singulet, 3H), 2,74 (singulet 1H), 2,70 (singulet large, 1H).

Anal. Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$: C, 63,71; H, 9,73; N, 12,39, O, 14,16. Trouvé: C, 63,42; H, 10,01; N, 12,25; O, 13,93.

Ethoxycarbonyl-1 diméthyl-3,3 acétyl-2 aziridine (**4f**) [5].

Elle est préparée par action du chloroformate d'éthyle sur l'acétyl-2 diméthyl-3,3 aziridine, selon un mode opératoire décrit [15], le rendement est de 88%; rmn ^1H : δ ppm 1,20 (triplet, 3H, $J = 6,8$ Hz), 1,20 (singulet, 3H), 1,32 (singulet, 3H), 2,20 (singulet, 3H), 3,03 (singulet 1H), 4,15 (quadruplet, 2H, $J = 6,8$ Hz); rmn ^{13}C : δ ppm 14,4 (quadruplet), 19,3 (quadruplet), 22,8 (quadruplet), 29,1 (quadruplet), 47,2 (singulet), 52,4 (doublet), 62,4 (triplet), 160,5 (singulet), 202,8 (singulet).

Anal. Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$: C, 58,38; H, 8,11. Trouvé: C, 58,30; H, 8,17.

Elle est également préparée par décomposition thermique de l'azidoformate d'éthyle en présence d'oxyde de mésityle selon un mode opératoire décrit [5]; le rendement est de 40%.

Action des amines primaires sur la dibromo-3,4 méthyl-4 pentanone-2.

Ces réactions sont effectuées selon un mode opératoire décrit [12]. A 0,02 mol de cétone dibromée en solution dans 50 ml de benzène anhydre on ajoute 3 équivalents d'amine primaire. Le mélange réactionnel est agité pendant 48 heures puis filtré, lavé à l'eau, séché et enfin concentré. Les produits obtenus sont ensuite purifiés.

Méthyl-1 acétyl-2 diméthyl-2,3 aziridine (**4b**).

Elle est purifiée par chromatographie sur colonne avec 5% de méthanol dans du chloroforme comme éluant. Le rendement est de 33%; rmn ^1H : δ ppm 1,12 (singulet, 3H), 1,32 (singulet, 3H), 2,13 (singulet, 1H), 2,19 (singulet, 3H), 2,45 (singulet, 3H); rmn ^{13}C : δ ppm 17,6, 21,5, 29,4, 39,2, 46,0, 57,8, 206,4.

Ethyl-1 acétyl-2 diméthyl-3,3 aziridine (**4c**).

Elle est purifiée par chromatographie sur colonne avec 5% de méthanol dans du chloroforme comme éluant. Le rendement est de 13%; rmn ^1H : δ ppm 1,16 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,16 (singulet, 3H), 1,35 (singulet, 3H), 2,12 (singulet, 1H), 2,20 (singulet 3H), 2,58 (deux quadruplets, 1H, $J = 7$ Hz); rmn ^{13}C : δ ppm 14,8, 17,7, 22,1, 29,3, 46,4, 47,0, 56,2, 206,9.

Isopropyl-1 acétyl-2 diméthyl-3,3 aziridine (**4d**).

Elle est purifiée par chromatographie sur colonne avec 40% d'acétate

d'éthyle dans l'hexane comme éluant. Le rendement est de 10%; rmn ^1H : δ ppm 1,06 (singulet, 3H), 1,16 (singulet, 3H), 1,18 (singulet, 3H), 1,38 (singulet, 3H), 2,05 (singulet, 1H), 2,18 (singulet 3H), 2 à 2,5 (multiplet, 1H); rmn ^{13}C : δ ppm 18,0, 22,5, 29,3, 47,0, 52,9, 55,5, 207,3.

Anal. Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$: C, 69,68; H, 10,97. Trouvé: C, 69,50; H, 10,96.

Benzyl-1 acétyl-2 diméthyl-3,3 aziridine (**4e**).

Elle est purifiée par chromatographie sur colonne avec 5% de méthanol dans du chloroforme comme éluant. Le rendement est de 34%; rmn ^1H : δ ppm 1,20 (singulet, 3H), 1,30 (singulet, 3H), 2,08 (singulet, 3H), 2,20 (singulet, 1H), 3,72 (spectre AB, 2H, $J = 14$ Hz), 7,10 à 7,60 (multiplet, 5H); rmn ^{13}C : δ ppm 18,2, 22,1, 29,0, 46,2, 56,1, 56,2, 126,6, 127,0, 127,3, 127,7, 128,5, 139,5, 206,8.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$: C, 76,85; H, 8,37; N, 6,89; O, 7,88. Trouvé: C, 76,43; H, 8,24; N, 6,85; O, 7,83.

t-Butylamino-3 méthyl-4 pentène-4 one-2 (**9**).

La réaction est effectuée au sein de diméthylsulfoxyde anhydre. Elle conduit à la *t*-butylamino-3 méthyl-4 pentène-4 one-2 (**9**); rmn ^1H : δ ppm 1,04 (singulet, 9H), 1,70 (multiplet, 3H), 2,19 (singulet, 3H), 2,29 (singulet, 1H), 3,98 (singulet, 1H), 5,02 (multiplet, 2H); rmn ^{13}C : δ ppm 20,4 (quadruplet), 29,8 (quadruplet), 30,3, 53,9 (singulet), 69,3 (doublet), 114,5 (triplet), 145,3 (singulet), 208,8 (singulet); ir (chloroforme): ν cm^{-1} 3320, 1720, 1645.

α -*t*-Butylamino β -méthylvinylacétate de méthyle (**14**).

Ce composé est préparé par action de la *t*-butylamine sur le dibromo-2,3 méthyl-3 butanoate d'éthyle en solution dans le diméthylsulfoxyde selon le mode opératoire précédemment décrit; le produit brut est purifié par distillation à $35-37^\circ$ sous 0,25 mm Hg; le rendement est de 80%; rmn ^1H : δ ppm 1,08 (singulet, 9H), 1,25 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,78 (singulet large, 3H), 3,78 (singulet, 1H), 4,15 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz), 4,90 (quadruplet, 1H, $J = 1$ Hz), 5,0 (singulet large, 1H); rmn ^{13}C : δ ppm 14,2 (quadruplet), 19,7 (quadruplet), 29,4 (quadruplet), 51,1 (singulet), 61,0 (triplet), 61,4 (doublet), 113,0 (triplet), 144,7 (singulet), 175,3 (singulet); ir (chloroforme): δ cm^{-1} 3340, 1750, 1655.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_2$: C, 66,33; H, 10,55; N, 7,03. Trouvé: C, 66,71; H, 10,57; N, 6,94.

Triméthyl-1,2,4 pyrrole.

Une solution de 0,5 g d'aziridine **4b** dans 20 ml de chloroforme est chauffée à reflux pendant 48 heures. Après concentration, on obtient, avec un rendement quantitatif, le triméthyl-1,2,4 pyrrole; rmn ^1H : δ ppm 2,02 (singulet, 3H), 2,11 (singulet, 3H), 3,41 (singulet, 3H), 5,70 (singulet large, 1H), 6,29 (singulet large, 1H).

Benzyl-1 diméthyl-2,4 pyrrole.

L'aziridine **4e** (0,3 g) en solution dans 10 ml de chloroforme est chauffée à reflux pendant 96 heures. On concentre et obtient, avec un rendement quantitatif, le benzyl-1 diméthyl-2,4 pyrrole; rmn ^1H : δ ppm 2,07 (singulet, 6H), 4,85 (singulet, 2H), 5,75 (singulet large, 1H), 6,33 (singulet large, 1H), 6,90 à 7,50 (multiplet, 5H); rmn ^{13}C : δ ppm: 11,9, 50,2, 108,8, 118,6, 126,4, 127,3, 128,1, 128,5, 128,7, 138,8.

Action du chloroformate d'éthyle sur les aziridines **4b** et **5e**.

Ces deux réactions sont effectuées selon un mode opératoire décrit [9]. Méthyl-4 chloro-4 (*N*-éthoxycarbonyl *N*-méthylamino)-3 pentanone-2 (**10**) et méthyl-4 (*N*-éthoxycarbonyl *N*-méthylamino)-3 pentène-3 one-2 (**11**).

Le chloroformate d'éthyle réagit sur l'aziridine **4b** pour conduire à un produit brut qui est purifié par chromatographie sur colonne avec 5% de méthanol dans du chloroforme comme éluant. On obtient, avec un rendement de 70%, un mélange des composés **10** (15%) et **11** (85%) dont les données physico-chimiques sont les suivantes; rmn ^1H (d_6 -benzène): δ ppm 1,05 (triplet, 2,55H, $J = 7$ Hz), 1,17 (triplet, 0,45H, $J = 7$ Hz), 1,62 (singulet, 3H), 2,02 (singulet, 6H), 3,90 (singulet, 0,15H), 3,95 (singulet, 3H), 4,05 (quadruplet, 1,7H, $J = 7$ Hz), 4,22 (quadruplet, 0,3H, $J = 7$

Hz), ir (chloroforme): ν cm^{-1} 1720, 1625.

Anal. Calculé: C, 58,90; H, 8,40; N, 6,87; O, 23,56; Cl, 2,26. Trouvé: C, 58,92, H, 8,23; N, 6,32; O, 23,86; Cl, 2,40.

Diméthyl-2,4 (*N*-éthoxycarbonyl *N*-benzylamino)-3 pentadiène-1,4 (**12**).

Le produit brut obtenu lors de l'action du chloroformate d'éthyle sur l'aziridine **5e** est purifié par chromatographie sur plaque avec 15% d'acétate d'éthyle dans l'éther de pétrole comme éluant; rmn ^1H (d_6 -benzène): δ ppm 1,0 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,58 (singulet, 6H), 4,12 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz), 4,55 (singulet, 2H), 4,92 (multiplet, 4H), 5,08 (singulet large, 1H), 7 à 7,4 (multiplet, 5H); rmn ^{13}C : δ ppm 14,6, 22,1, 48,3, 61,6, 66,9, 114,2, 126,6, 127,8, 128,0, 139,3, 142,3, 157,5; ir (chloroforme): ν cm^{-1} 1745, 1690, 1660.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$: C, 74,72; H, 8,42; N, 5,13. Trouvé: C, 74,62; H, 8,43; N, 5,10.

Préparation des vinyl-2 aziridines **5e**, **5f** et **6**.

Les vinyl-2 aziridines qui suivent sont préparées selon le même mode opératoire décrit précédemment [3d].

Diméthyl-3,3 (méthyl-1 vinyl)-2 éthoxycarbonyl-1 aziridine (**5f**).

Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne avec 15% d'acétate d'éthyle dans de l'éther de pétrole comme éluant. Le rendement est de 41%; rmn ^1H : δ ppm 1,15 (singulet, 3H), 1,29 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,36 (singulet, 3H), 1,78 (singulet large, 3H), 2,73 (singulet large, 1H), 4,19 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz), 4,98 (multiplet, 2H); rmn ^{13}C : δ ppm 14,6, 18,6, 20,8, 22,5, 45,9, 51,6, 62,0, 112,8, 139,0, 162,0; ir (chloroforme): ν cm^{-1} 1730, 1660.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$: C, 65,57; H, 9,29; N, 7,65. Trouvé: C, 65,43; H, 9,15; N, 7,65.

Diméthyl-3,3 (méthyl-1 styryl)-2 éthoxycarbonyl-1 aziridine (**6**).

Le produit brut est formé des aziridines **6** et **6'**, isomères géométriques au niveau de la double liaison, dans le rapport **6/6'** = 10/90. Sa purification par chromatographie sur colonne avec, comme éluant, 15% d'acétate d'éthyle dans l'éther de pétrole conduit, d'une part à un mélange des isomères **6** et **6'** dans le rapport **6/6'** = 45/55, d'autre part à l'isomère **6'** pur. Le rendement est de 14%. Les données spectrales de l'isomère **6** sont les suivantes; rmn ^1H (d_6 -benzène): δ ppm 1,03 (triplet, 3H, $J = 7,5$ Hz), 1,20 (singulet, 3H), 1,22 (singulet, 3H), 2,0 (pic large, 3H), 3,26 (pic large, 1H), 4,05 (quadruplet, 2H, $J = 7,5$ Hz), 6,9 (multiplet, 1H), 7 à 7,4 (multiplet, 5H). L'isomère **6'** présente les caractéristiques suivantes; rmn ^1H : δ ppm 1,22 (singulet, 3H), 1,30 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,40 (singulet, 3H), 1,92 (pic large, 3H), 2,90 (pic large, 1H), 4,18 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz), 6,52 (multiplet, 1H), 7,30 (singulet, 5H); rmn ^{13}C : δ ppm 14,6, 16,9, 18,8, 22,7, 46,7, 53,1, 62,2, 126,4, 127,0, 128,1, 128,9, 131,8, 137,5, 162,2; ir (chloroforme): ν cm^{-1} 1725, 1605.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$: C, 74,13; H, 8,11; N, 5,41; O, 12,36. Trouvé: C, 74,51; H, 8,17; N, 5,26; O, 12,48.

Diméthyl-3,3 (méthyl-1 vinyl)-2 benzyl-1 aziridine (**5e**).

Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne avec 15% d'acétate d'éthyle dans de l'éther de pétrole comme éluant. Le rendement est de 35%; rmn ^1H : δ ppm 1,05 (singulet, 3H), 1,30 (singulet, 3H), 1,70 (pic large, 3H), 1,85 (pic large, 1H), 3,70 (spectre AB, 2H, $J = 12$ Hz), 4,7 à 5 (multiplet, 2H), 7,10 à 7,50 (multiplet, 5H); rmn ^{13}C : δ ppm 18,2, 21,1, 21,6, 41,8, 54,8, 56,8, 111,2, 126,4, 127,6, 128,1, 140,5, 141,5.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$: C, 83,58; H, 9,45; N, 6,96. Trouvé: C, 83,48; H, 9,10; N, 6,94.

Diméthyl-3,3 (dichloro-2,2 isopropényl)-2 éthoxycarbonyl-1 aziridine (**7**).

Cette synthèse est réalisée selon un mode opératoire décrit [10]. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne avec 15% d'acétate d'éthyle dans de l'éther de pétrole comme éluant. Le rendement est de 10%; rmn ^1H : δ ppm 1,15 (singulet, 3H), 1,25 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,35 (singulet, 3H), 1,90 (singulet, 3H), 3,0 (singulet, 1H), 4,20 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz); rmn ^{13}C : δ ppm 14,5, 18,6, 20,3, 22,0, 46,7, 50,2, 62,4, 118,1, 131,1, 161,7; ir (chloroforme): ν cm^{-1} 1740, 1630.

Diméthyl-3,3 (éthoxycarbonyl-2 méthyl-1 vinyl)-2 éthoxycarbonyl-1 aziridine (**8**).

Elle est préparée selon un mode opératoire décrit [11]. Elle est purifiée par chromatographie sur colonne avec 15% d'acétate d'éthyle dans de l'éther de pétrole comme éluant. Le rendement est de 10%; rmn ^1H : δ ppm 1,15 (singulet, 3H), 1,30 (triplet, 6H, $J = 7$ Hz), 1,40 (singulet, 3H), 2,18 (singulet large, 3H), 2,80 (singulet large, 1H), 4,18 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz), 4,19 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz), 5,89 (singulet large, 1H); ir (chloroforme): ν cm^{-1} 1740, 1670.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_4$: C, 61,18; H, 8,23; N, 5,49. Trouvé: C, 61,11; H, 8,25; N, 5,52.

Dibromo-2,3 méthyl-3 butanoate d'éthyle (**13**) [8].

Ce composé est préparé selon un mode opératoire décrit [8].

Diméthyl-3,3 éthoxycarbonyl-2 aziridine (**15**).

On ajoute 0,02 mol de dibromo-2,3 méthyl-3 butanoate d'éthyle à 110 ml d'une solution de diméthylsulfoxyde saturée d'ammoniac. Cette solution est agitée pendant 3 jours, période au cours de laquelle on ajoute périodiquement de l'ammoniac. On verse ensuite cette solution dans de l'eau glacée, extrait à l'éther, lave les extraits à l'eau, sèche et concentre. Le produit brut constitue l'aziridine **15** pratiquement pure; le rendement est de 55%; rmn ^1H : δ ppm 1,30 (singulet et triplet, 9H), 2,42 (singulet, 1H), 4,22 (quadruplet, 2H, $J = 7,5$ Hz); rmn ^{13}C : δ ppm 14,4, 18,9, 26,0, 39,7, 42,2, 61,2, 170,9.

Diméthyl-3,3 diéthoxycarbonyl-1,2 aziridine (**16**) [4b].

Elle est préparée, selon un mode opératoire décrit [5], par décomposition thermique de l'azidoformate d'éthyle en présence de diméthyl-3,3 acrylate d'éthyle; le rendement est de 30%. Elle est purifiée par distillation à 85-87° sous 0,5 mm Hg; rmn ^1H : δ ppm 1,29 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,31 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,40 (singulet, 6H), 2,99 (singulet, 1H), 4,17 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz), 4,22 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz); rmn ^{13}C : δ ppm 16,4, 16,6, 21,3, 24,6, 48,2, 48,4, 63,5, 64,7, 162,6, 169,8.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4$: C, 55,81; H, 7,91; N, 6,51. Trouvé: C, 55,75; H, 8,01; N, 6,33.

Elle est également préparée par action du chloroformate d'éthyle sur l'aziridine **15** en solution dans l'éther, le rendement est de 80%.

Diméthyl-3,3 éthoxycarbonyl-2 (éthoxycarbonyl-2 vinyl)-1 aziridine (**17**).

La réaction est effectuée selon un procédé décrit [16,3c]. Le produit brut est constitué, d'après son spectre de rmn ^1H , d'un mélange des isomères E et Z dans le rapport **17E/17Z** = 40/60. Il est purifié par chromatographie sur plaque avec 30% d'acétate d'éthyle dans l'éther de pétrole comme éluant; le rendement est de 21%; rmn ^1H : δ ppm 1,30 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,36 (triplet, 3H, $J = 7$ Hz), 1,40 (singulet, 3H), 1,44 (singulet, 3H), 2,53 (singulet, 0,4H), 2,65 (singulet, 0,6H), 4,15 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz), 4,30 (quadruplet, 2H, $J = 7$ Hz), 5,23 (doublet, 0,6H, $J = 9$ Hz), 5,40 (doublet, 0,4H, $J = 13,5$ Hz), 6,48 (doublet, 0,6H, $J = 9$ Hz), 7,40 (doublet, 0,4H, $J = 13,5$ Hz); ir (chloroforme): ν cm^{-1} 1730, 1640, 1630; spectre de masse: m/e (abondance relative) 241 (11,6, M $^+$), 212 (4, M $^+$ -C $_2$ H $_5$), 196 (28,7, M $^+$ -OC $_2$ H $_5$), 168 (100, M $^+$ -COOC $_2$ H $_5$), 140 (13,9), 138 (16,2), 126 (21,2), 123 (11,1), 122 (44,6), 98 (18,4), 96 (11,4), 95 (10,6), 94 (41,9), 88 (12,4), 83 (13,9), 71 (10,4), 70 (20,9), 69 (10,6), 68 (15,4), 59 (16,7), 58 (12,8), 55 (28,0), 54 (12,3), 53 (11,8).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

[1] Ce travail fait partie de la thèse d'Ingénieur CNAM de J. Expert, Clermont-Ferrand, Janvier 1980.

[2] D. Arlt, M. Jautelat et R. Lantsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 703 (1981); M. Elliott, *Chem. Ind. (London)*, 776 (1969).

[3a] D. Borel, Y. Gelas-Mialhe et R. Vessière, *Can. J. Chem.*, **54**, 1582 (1976); [b] D. Borel, Y. Gelas-Mialhe et R. Vessière, *ibid.*, **54**, 1590 (1976); [c] Y. Gelas-Mialhe, E. Touraud et R. Vessière, *ibid.*, **60**, 2830 (1982); [d] M. E. Attia, Y. Gelas-Mialhe et R. Vessière, *ibid.*, **61**, 2126 (1983).

- [4a] A. Mishra, S. N. Rice et W. Lwowski, *J. Org. Chem.*, **33**, 481 (1968); [b] M. P. Sammes et A. Rahman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 344 (1972); [c] R. G. Sheppard et S. J. Norton, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 1300 (1980).
- [5] T. Hiyama, H. Taguchi et H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2909 (1974).
- [6a] A. Padwa, D. Dean, A. Mazzu et E. Vega, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7168 (1973); [b] Y. Gelas-Mialhe, R. Hierle et R. Vessière, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 347 (1974); [c] L. Wartzki, *Bull. Soc. Chim. France*, 1663 (1975).
- [7a] L. N. Owen et M. U. S. Sultanbawa, *J. Chem. Soc.*, 3089 (1949); [b] H. Moureu et P. Chovin, *Bull. Soc. Chim. France*, 586 (1953); [c] R. V. J. Chari et J. Wenple, *Tetrahedron Letters*, 111 (1979).
- [8] H. C. Murfitt et J. C. Roberts, *J. Chem. Soc.*, 371 (1944).
- [9] J. D. Hobson et J. G. McCluskey, *J. Chem. Soc. (C)*, 2015 (1967).
- [10] P. Savignac, J. Petrova, M. Dreux et P. Coutrot, *Synthesis*, 535 (1975); Nous remercions Monsieur P. Savignac qui a bien voulu nous donner de nombreux renseignements expérimentaux et nous fournir du

dichlorure de chlorométhylphosphonyle.

- [11] K. Shimoji, H. Taguchi, K. Oshima, H. Yamamoto et H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1620 (1974).
- [12a] N. H. Cromwell, *ibid.*, **69**, 258 (1974); [c] G. Bouteville, Y. Gelas-Mialhe et R. Vessière, *Bull. Soc. Chim. France*, 3264 (1971).
- [13] C. Dufraisse et H. Moureu, *ibid.*, 855 (1927).
- [14] K. Burzin et K. Enderer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 151 (1972).
- [15] Y. Iwakura et A. Nabeya, *J. Org. Chem.*, **25**, 2015 (1960).
- [16] J. E. Dolfini, *ibid.*, **30**, 1298 (1965); J. C. Chalchat, F. Théron et R. Vessière, *Bull. Soc. Chim. France*, 711 (1970).

English Summary.

3,3-Dimethyl-2-vinyl-1-ethoxycarbonylaziridines were prepared from 2-acylaziridines and phosphoranes, phosphonate or silyl anions. A 3,3-dimethyl-2-ethoxycarbonyl *N*-vinylaziridine was also prepared. These compounds constitute some analogues of chrysanthemic and pyrethric acid esters.