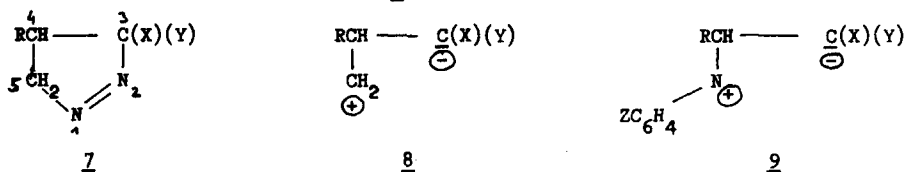


La structure des composés 6 est établie à l'aide de la RMN (solution CDCl_3 , par rapport au TMS). Lorsque R est aromatique, outre les signaux des protons des groupements R, X, Y et Z, les spectres présentent deux singulets (intensité 1 proton) attribuables aux protons liés au carbone 3 et 5 ($4,58 \leq \delta_{\text{H}_{\text{C}_3}} \leq 5,18$ ppm et $5,52 \leq \delta_{\text{H}_{\text{C}_5}} \leq 6,41$) avec $X = Y = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ou CN l'absence d'une part de couplage, d'autre part de symétrie entre les deux protons cycliques confirme la structure 6.

L'étude des composés 1 avec $X = Y = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ou CO_2CH_3 , $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $Z = \text{H}$, a permis d'établir le mécanisme de formation des pyrrolidines 6. Nous avons vérifié qu'il se formait une triazoline isolable 3 dont la thermolyse in situ donne l'aziridine 4. L'ouverture thermique de 4 entre les deux carbones cycliques conduit à l'ylure d'azométhine représenté par une de ses formes mésomères 5. Cet ylure s'additionne sur une nouvelle molécule du composé éthylénique 1 (3).

Ce mécanisme de formation des pyrrolidines 6 n'est pas évident a priori:

a) Lors de la thermolyse des pyrazolines 7 portant deux substituants électroattracteurs sur

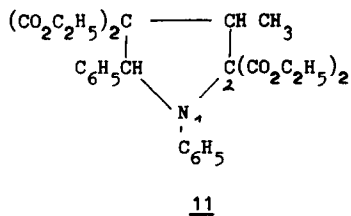
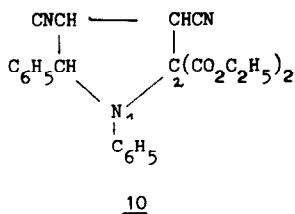


le carbone 3, il y a formation vraisemblable de l'intermédiaire 8 (4). Pour les triazolines 3 on peut donc concevoir l'existence du dipôle-1,3 9 non stabilisé par octet dont l'addition au composé éthylénique 1 donnerait la même pyrrolidine 6.

b) Il est nécessaire d'établir que l'ouverture de l'aziridine 4 s'effectue entre les deux atomes de carbone car il existe un certain nombre d'exceptions (5).

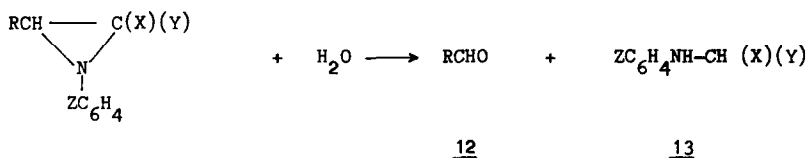
Les expériences suivantes confirment le mécanisme:

- En opérant à 60° sans solvant, on peut isoler les deux triazolines 3 $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $Z = \text{H}$, $X = Y = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ($F = 171^\circ$) ou $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ($F = 98^\circ$). Leur thermolyse sous azote, sans solvant, à la température de 150° conduit aux aziridines 4 caractérisées par leurs spectres IR et RMN (δ_{H} cyclique = 4,27 ppm dans les deux cas).
- Les benzyldènes malonates d'éthyle ou de méthyle donnent les mêmes pyrrolidines s'ils sont chauffés dans le toluène bouillant avec la triazoline ou l'aziridine correspondante.
- La triazoline 3 ($X = Y = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) décomposée dans le toluène bouillant en présence de fumaronitrile conduit à la pyrrolidine 10 ($F = 146^\circ$, Rdt 68% après 84 h). Les trois protons cycliques sont couplés ($J_{\text{H}_{\text{C}_3} \text{H}_{\text{C}_4}} = 12,5$ Hz, $J_{\text{H}_{\text{C}_4} \text{H}_{\text{C}_5}} = 7,5$ Hz). Ceci indique que le dipôle réagissant porte en bout de chaîne le carbone 3 de l'aziridine. Lorsqu'on remplace le fumaronitrile par l'éthylidène malonate d'éthyle, on obtient la pyrrolidine 11 ($F = 70^\circ$, Rdt 37% après 96 h). Les protons cycliques résonnent à $\delta = 6,05$ ppm (singulet 1 proton) et vers 4,2 ppm (quadruplet masqué par les méthylènes des groupements esters). La comparaison avec les résultats relatifs aux pyrrolidines 6 montrent que le proton non couplé est lié au carbone 5; avant réaction ce proton était lié au carbone 3 de l'aziridine.



II) Les pyrrolidines 6 ne sont pas les seuls composés obtenus lors de la cycloaddition des azidobenzènes aux composés 1. Il a été possible de mettre en évidence les deux réactions suivantes lesquelles à notre connaissance ne sont pas signalées dans la littérature.

- a) Les aziridines 4 sont très facilement hydrolysées (l'humidité atmosphérique suffit) avec coupure des deux liaisons conformément au schéma:



Les composés 13 sont identifiés à l'aide de leurs propriétés spectroscopiques et par comparaison avec des échantillons authentiques).

Cette hydrolyse rapide peut empêcher la formation de la pyrrolidine 6: l'azidobenzène respectivement au benzylidène et à l'éthylidène malonate d'éthyle conduit intégralement aux composés 12 et 13 correspondants.

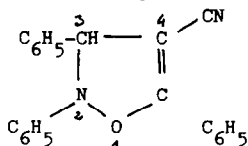
Lors de la synthèse de la pyrrolidine 6 avec $R = C_6H_5$, $X = CN$, $Y = CO_2C_2H_5$, l'addition de quelques gouttes d'eau au milieu réactionnel abaisse le rendement de 83 à 22%. On observe alors la formation du composé 13 correspondant.

En conclusion la préparation des composés 6 doit se faire en atmosphère sèche.

- b) Les composés 1 pour lesquels X ou Y est un groupement $COCH_3$ ou COC_6H_5 se comportent d'une manière anormale:

Si la triazolone 3 correspondante est isolée dans certains cas ($R = C_6H_5$, $X = CO_2C_2H_5$, $Y = COCH_3$, $F = 104^\circ$); sa thermolyse en atmosphère sèche ne conduit pas aux aziridines 4 (absence de signaux caractéristiques en R.M.N.), mais à des composés dont l'étude se poursuit actuellement).

L' α -benzoyl cinnamitrile réagit sur l'azidobenzène à 90° et conduit directement à la Δ 4-isoxazoline 14 ($F = 185^\circ$, Rdt 15%) (6) ouvrant ainsi une voie d'accès à ces composés cycliques.



U.V. (éthanol) $\lambda_M = 382$ $\epsilon_M = 24300$
280 29500

I.R. absence de bande $\nu_{C=O}$

$\nu_{C=N} 2225 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{C=C} 1593 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. massif entre 7,30 et 8,20 ppm

REFERENCES

1. R. HUISGEN, G. SZEIMIES et L. MOBIUS, Chem. Ber., 99, 475 (1966) et références citées.
2. G. SZEIMIES et R. HUISGEN, Chem. Ber., 99, 491 (1966) et références citées.
- 3.a) H. HEINE, R. PEAVY et A. DURBETAKI, J. Org. Chem., 31, 3924 (1966) et références citées (1,2,3).
- b) R. HUISGEN, W. SCHEER et H. HUBER, J. am. Chem. Soc., 89, 1753 (1967).
4. J. HAMELIN, Thèse de Doctorat, Rennes, 1968.
5. P. FANTA, dans composés cycliques à 3 ou 4 membres (The Chemistry of heterocyclic compounds, vol. 19, A. Weissberger Ed. (Interscience, New-York, 1964).
6. Rendement en produit pur, les conditions opératoires peuvent être améliorées, notamment la méthode de purification du produit brut.

Note des auteurs.

Le retard imposé à la publication de cet article est indépendant de la volonté des auteurs et du rédacteur français.

Nous profitons de ce retard pour signaler la référence récente concernant l'ouverture des aziridines:

P.B. WOLLER et N.H. CROMWELL, J. Heterocyclic Chem., 5, 579 (1968).