

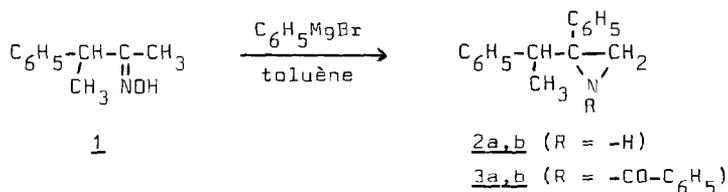
SYNTHÈSE D'AZIRIDINES : DETERMINATION DE
CONFIGURATION ET INDUCTION ASYMETRIQUE

G. ALVERNHE et A. LAURENT

Département de Chimie Organique - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69-VILLEURBANNE

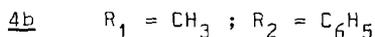
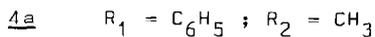
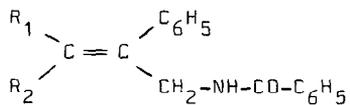
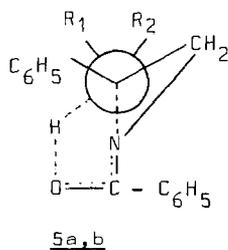
(Received in France 7 April 1971; received in UK for publication 22 April 1971)

Dans une précédente publication (1), nous avons montré que l'action du bromure de phényl-magnésium sur l'oxime de la phényl-3 butanone-2 1 conduit à la formation de deux aziridines diastéréoisomères 2a (75%) et 2b (25%)



Cette note a pour objet l'attribution d'une configuration à 2a et 2b et l'étude de l'induction asymétrique observée au cours de la réaction.

FANTA et Coll. (2) ont montré que le réarrangement thermique des N-aroylaziridines en amides éthyléniques est une cis-élimination. Cette réaction, qui n'avait jamais été utilisée de façon univoque (3) dans le cas de deux diastéréoisomères, nous a permis de déterminer les configurations de 2a et 2b. Après séparation, 2a et 2b ont été benzoylées pour donner 3a et 3b, qui ont été pyrolysées dans le toluène (3a → 4a ; 3b → 4b)



La comparaison des déplacements chimiques des protons des groupes méthyles et méthylènes de 4a et 4b (tableau I) avec ceux des αα'-diméthyl-stilbènes cis et trans (4) permet d'attribuer sans ambiguïté la configuration cis au carbure 4a et la configuration trans au carbure 4b (5).

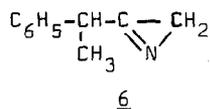
Tableau I

Déplacements chimiques des protons aliphatiques de 4a et 4b (Solvant CDCl_3 ; δ en ppm).

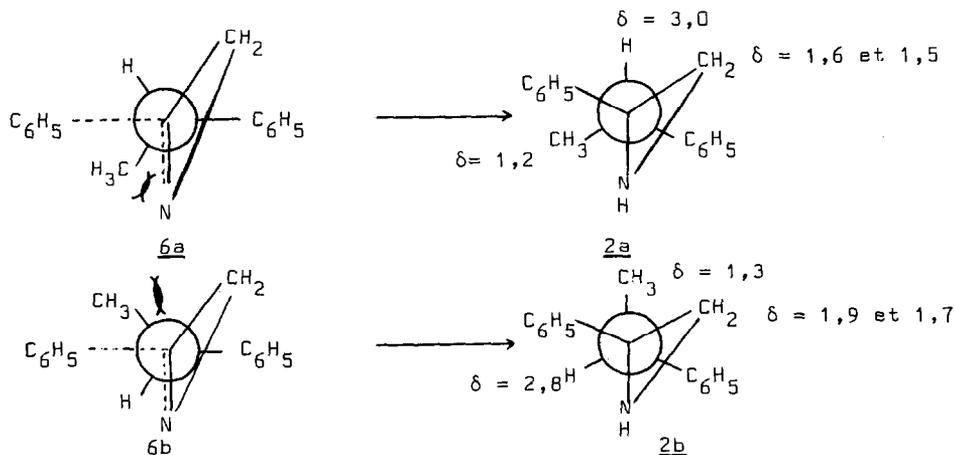
	CH_3-	$-\text{CH}_2-$
<u>4a</u>	2,32	4,61
<u>4b</u>	1,95	4,30

Par suite de la conformation 5 (a ou b) imposée à l'état de transition pour la cis-élimination, on peut attribuer une configuration à chacune des deux aziridines 3a et 3b et obtenir ainsi les configurations des aziridines 2a et 2b.

L'abondance relative des deux diastéréoisomères 2a,b peut s'expliquer en considérant le sens d'attaque de l'organo-magnésien sur l'azirine intermédiaire 6 formée à partir de l'oxime 1 (1). L'utilisation de modèles d'état de



transition 6a et 6b identiques à ceux proposés par FELKIN et Coll. (6) dans le cas de l'addition d'organo-magnésiens sur un composé carbonylé rend compte des résultats : le groupe phényle entrant est préférentiellement encadré par les deux groupes les moins volumineux (H- et CH_3-) portés par le carbone asymétrique déjà existant.



L'interaction méthylène-méthyle dans 6b est vraisemblablement plus importante que l'interaction méthyle-azote dans 6a. L'état de transition 6a est alors privilégié, ce qui explique la formation prépondérante de l'aziridine 2a.

REFERENCES

- 1 - G. ALVERNHE et A. LAURENT, Bull. Soc. Chim., 3003, (1970).
- 2 - D.V. KASHELIKAR, P.E. FANTA, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4930, (1960).
- 3 - I.J. BURNSTEIN, P.E. FANTA, B.S. GREEN, J. Org. Chem., 35, 4084, (1970).
- 4 - N. INAMOTO, S. MASUDA, Y. NAGAI, O. SIMAMURA, J. Chem. Soc., 1433, (1963).
- 5 - Les composés nouveaux cités dans cette note ont des analyses centésimales en accord avec les formules proposées.
- 6 - M. CHEREST, H. FELKIN, N. PRUDENT, Tetrahedron letters, 2199, (1968).