

SUR LA REACTION DE LA DIMETHOXYCARBONYL-2,2 DIPHENYL-1,3 AZIRIDINE AVEC LES
ALCOYLIDENE PHOSPHORANES. OBTENTION DE PYRROLINES-3.

Fernand TEXIER et Robert CARRIÉ
(Groupe de recherches de physicochimie structurale)
U.E.R. Structure et propriétés de la matière, Université de Rennes I, FRANCE

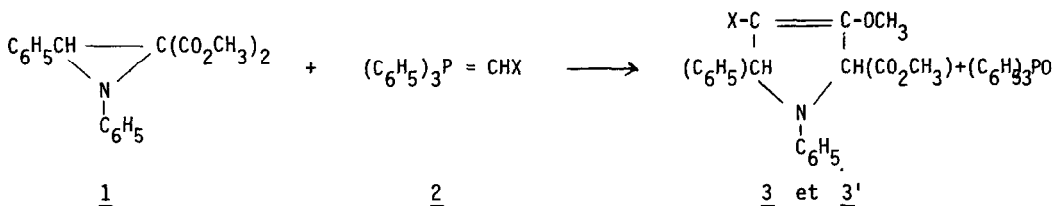
(Received in France 28 September 1971; received in UK for publication 1 October 1971)

L'addition d'aziridines à quelques alcoylidène phosphoranes a été signalée récemment (1). Lors de ces réactions le phosphorane se comporte comme d'autres réactifs nucléophiles (2) et la rupture d'une liaison C-N de l'hétérocycle est observée. Seule la p.nitrophényl-2 benzoyl-3 aziridine fait exception, le phosphorane réagit avec le carbonyle selon Wittig ; le cycle s'ouvre entre les deux carbones mais les auteurs (1) ne peuvent préciser si l'ouverture est antérieure ou postérieure à cette réaction de Wittig.

L'objet de la présente communication est de montrer que la diméthoxycarbonyl-2,2 diphényl-1,3 aziridine 1 s'ouvre entre les deux carbones cycliques lorsqu'elle réagit avec le méthoxycarbonyl- (ou le cyano-) méthylène triphénylphosphorane. Les bêtaïnes diester ainsi formées conduisent à des pyrrolines-3 dont la formation fait intervenir une réaction de Wittig intramoléculaire impliquant le carbonyle d'un groupement ester.

I. Obtention et caractérisation des pyrrolines-3.

En solution dans le toluène bouillant, l'aziridine 1 réagit avec les alcoylidène phosphoranes 2 (X=CN, CO₂CH₃) pour conduire aux deux pyrrolines-3 isomères 3 et 3' différant par la configuration relative des carbones 2 et 5. On observe simultanément la formation d'oxyde de phosphine.



Les caractéristiques des pyrrolines 3 et 3' figurent au tableau suivant.

N°	X	Durée de réaction	Rdt % ^(a) global	% <u>3/3'</u> ^(a)	F(°C)	R.M.N. (CDCl ₃) δ /TMS (ppm)			
						H ₂	H ₅	⁴ J _{2,5} (Hz)	CH ₃
<u>3a</u>	CN	3 jours	70	90	178	4,97	5,35	2,3	3,88 et 4,05
<u>3'a</u>	CN ^(b)			10	-	5,36	5,70	5,9	- -
<u>3b</u>	CO ₂ CH ₃	7 jours	90	75	127	5,07	5,59	2,2	3,58;3,88;3,99
<u>3'b</u>	CO ₂ CH ₃			25	138	5,52	5,86	6,1	3,56;3,66;4,04

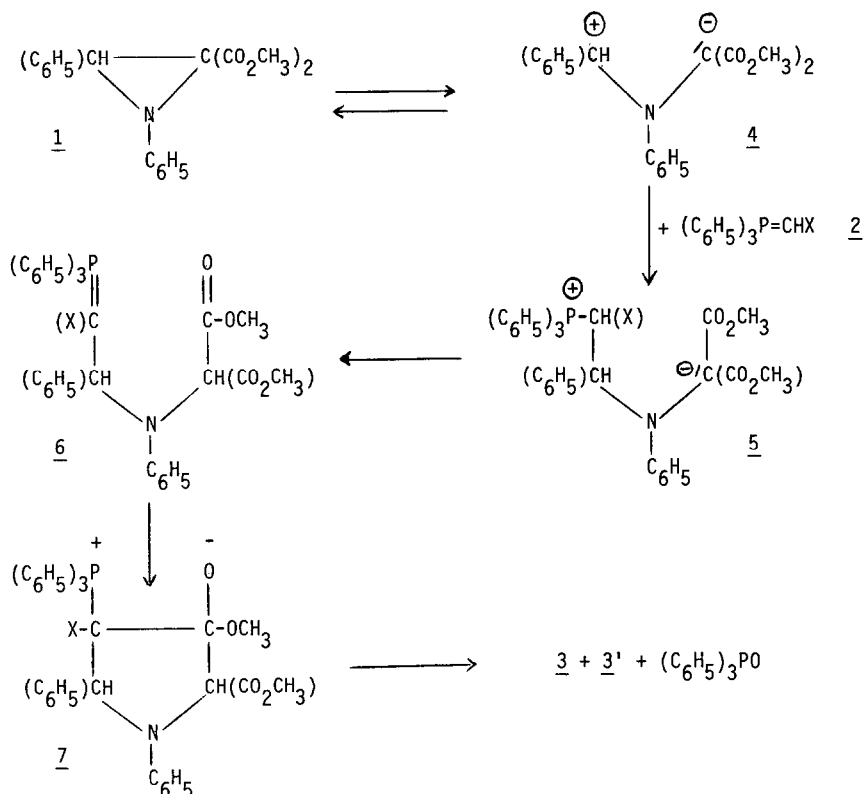
(a) Détermination R.M.N.

(b) Le composé 3'a, peu abondant, n'a pas été séparé du mélange réactionnel, il est uniquement caractérisé à l'aide de la R.M.N. (protons cycliques). Dans ces conditions il n'est pas possible d'identifier avec certitude les signaux des groupements méthyles.

L'examen des propriétés spectroscopiques des composés obtenus confirme leur structure 3 et 3'. L'absorption UV est caractérisée par l'absence de bande au dessus de 300 nm, ce qui exclut une structure pyrroline-2 (3)(4). L'infra-rouge caractérise la conjugaison de X avec la liaison éthylénique ($\nu_{C\equiv N}$ 2207 cm⁻¹ et $\nu_{C=O}$ de 3b et 3'b respectivement 1702 et 1710 cm⁻¹). La R.M.N. montre le couplage longue distance entre les protons H₂ et H₅ ; les valeurs des constantes de couplage sont analogues à celles observées avec d'autres pyrrolines-3 (4)(5). D'après Deyrup (4) l'isomère dont les deux hydrogènes H₂ et H₅ sont en cis présente la constante de couplage la plus faible.

II. Mécanisme de la réaction.

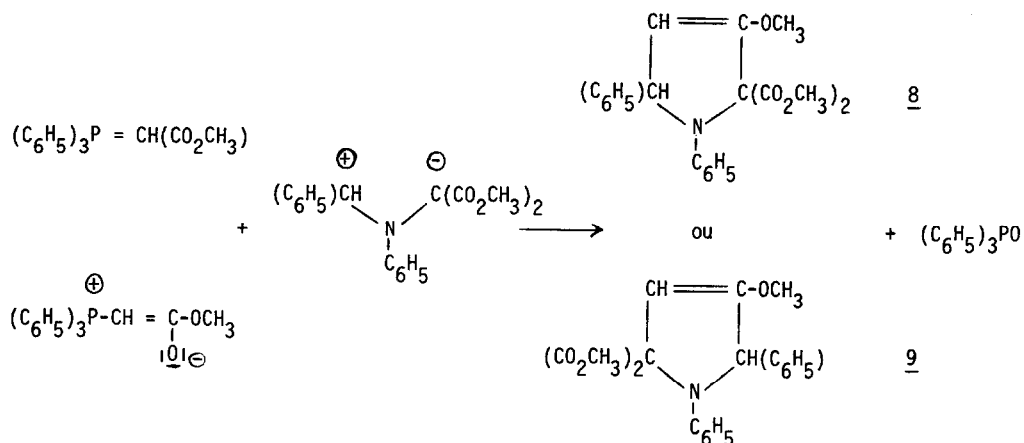
L'aziridine 1 donne facilement l'ylure d'azométhine 4 dont nous avons étudié l'addition à divers dipolarophiles (3). L'équilibre $1 \rightleftharpoons 4$ existe dès la température ambiante et il est logique de supposer que la première phase de la réaction est l'addition nucléophile de l'alcoylidène phosphorane 2 à l'ylure d'azométhine 4. La bêtaïne 5 ainsi obtenue, conduit après prototropie au nouveau phosphorane 6. Une réaction de Wittig intramoléculaire faisant intervenir l'un des carbonyles des deux groupements esters géminés, donne 7 avec élimination de triphénylphosphine.



Si l'on fait exception des esters formiques (6), le fluoroacétate de méthyle est le seul composé connu pour lequel le groupement ester réagit selon Wittig (7). L'effet inductif de l'atome de fluor est responsable de cette réactivité. Il semble que l'un des deux groupements esters géminés du phosphorane 6 joue un rôle analogue au fluor et favorise la réaction de Wittig intramoléculaire sur le carbonyle de l'autre groupement ester.

Remarque

La liaison carbone-carbone du méthoxycarbonylméthylène phosphorane présente un caractère de double liaison dû à la délocalisation électronique. La cycloaddition de l'ylure d'azométhine 4 sur cette liaison selon un type de réaction rencontrée avec les azides (8)(9)(10) est susceptible de conduire à des pyrrolines-3 de formule 8 ou 9 suivant l'orientation. Ces composés sont des pyrrolines-3 isomères de 3 et 3' :



La caractérisation à l'aide de l'IR d'un groupement ester conjugué avec la double liaison pour les pyrrolines-3 obtenues et l'étude conduite avec le cyano-méthylène phosphorane montrent qu'un tel mécanisme est impossible.

REFERENCES

1. H.W. HEINE, G.B. LOWRIE et K.C. IRVING, J. org. Chem., 1970, 35, 444.
2. P.A. GEMBITSKII, N.M. LOIM et D.S. ZHUKI, Russ. chem. Rev., 1966, p. 105.
3. F. TEXIER, Thèse, Rennes, 1970.
F. TEXIER et R. CARRIÉ, C.R. Acad. Sci., 1969, 268C, 1396 et 1969, 269C, 709.
4. J. DEYRUP, J. org. Chem., 1969, 34, 2724.
5. P.B. WOLLER et N.H. CROMWELL, J. org. Chem., 1970, 35, 888.
6. A. MAERCKER, Organic Reactions, J. Wiley and Sons, New York, 1965, vol 14, p. 297.
7. H.J. BESTMANN, H. DORNAVER et K. ROSTOK, Ber, 103, 2011.
8. G.R. HARVEY, J. org. Chem., 1966, 31, 1587.
9. G. L'ABBÉ et H.J. BESTMANN, Tetrah. Letters, 1969, p. 63.
10. G. L'ABBÉ, P. YKMAN et G. SMETS, Bull. Soc. chim. Belge, 1969, 78, 147.