

REACTIONS DES N-CHLORAMINES AVEC DES ACIDES DE LEWIS
SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS AZABICYCLIQUES PONTÉS

Par A. HEUMANN, R. FURSTOSS et B. WAEGELL

Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS, Université
de Provence, Centre de Saint Charles, Place Victor Hugo,
13 MARSEILLE, France.

(Received in France 31 January 1972; received in UK for publication 4 February 1972)

L'addition d'une N-chloramine sur une double liaison substituée ou non, en présence d'un acide protonant (H_2SO_4 par ex.) constitue une bonne méthode de préparation des amines chlorées en β . Alors que la réaction se fait facilement lorsque le substituant est électroattracteur, la présence d'un groupement électrodonneur donne de mauvais résultats (1).

Dans le même domaine, mais en faisant intervenir un ion nitrénium, la solvolysé des N-chloramines d'oléfinés cycliques en présence de sels d'argent permet l'obtention de dérivés azabicycliques pontés (2-4).

Afin d'effectuer la synthèse de composés de ce type, nous avons déjà étudié la cyclisation de la chloramine 1 dans l'acide trifluoracétique (condition de Hofmann-Löffler-Freytag) (5,6) ainsi que la solvolysé en présence de sels d'argent (7). Ceci nous a conduits à entreprendre l'étude de la cyclisation de 1 en présence d'acides de Lewis. Ce type de réaction semble en effet peu connu, puisqu'à notre connaissance un seul exemple similaire est décrit dans la littérature. Il s'agit de l'addition de la trichloramine sur l'isobutylène, en présence de chlorure d'aluminium, pour donner la diméthyl-2.2-aziridine avec un rendement d'environ 10 % (8).

Le composé 1 (1 g) est additionné goutte à goutte à une suspension de chlorure d'aluminium dans le chlorure de méthylène à 0°. Après traitement acide (HCl), neutralisation (NaOH 50 %) et extraction ($CHCl_3$) on obtient 750 mg de produit brut (70-80 %) qui devient brun et visqueux par la suite. La distillation (50-60°/0,3 mm) ne permet pas d'isoler avec un rendement correct (Rdt. global 20 %) les produits formés.

Lorsque la réaction est effectuée avec deux équivalents de chlorure

d'aluminium, on obtient 50 % de chlorure 2 :

IR (CCl₄) ν_{\max} 1050-1070 cm⁻¹ (OCH₃)

RMN (CCl₄) δ 1,15 - 2,0 (m, 6H) ; 2,32 et 2,43 - 2,58 (s, d, 5 H) ;
3,12 (s, 3H) ; 3,5 (q, 1H) et 4,3 ppm (d, 1H).

Masse M⁺ 189

23 % de chlorure 3 :

IR (CCl₄) ν_{\max} 1070 cm⁻¹ (OCH₃)

RMN (CCl₄) δ 1,15 - 2,0 (m, 6H) ; 2,38 et 2,52 (s, m, 5H) ;
3,4 (s, 3H) ; 3,7 (q, 1H) et 3,82 ppm (s, 1H).

Masse M⁺ 189

et 27 % de l'amino cétone 4 identifiée par comparaison avec un échantillon authentique (5). La réduction des chlorures 2 et 3 par le sodium dans le tert-butanol mène au dérivé unique 5 :

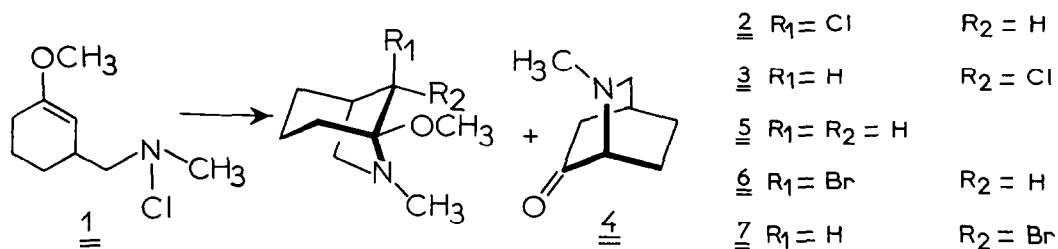
IR (CCl₄) ν_{\max} 1090 cm⁻¹ (OCH₃)

RMN (CCl₄) δ 0,97 - 1,13 (d, 1H) ; 1,4 - 2,1 (m, 7H) ; 2,25 et 2,4 (s,s, 5H) et
3,1 ppm (s, 3H) ; 3,45 ppm (q, 1H).

Masse M⁺ 155

Les résultats obtenus en faisant varier les conditions expérimentales sont réunis dans le tableau I.

Le mécanisme mis en jeu au cours de cette réaction n'a pas encore pu être totalement éclairci. En particulier, il est difficile d'expliquer la formation de 4 lors de l'utilisation de trois équivalents de catalyseur. C'est pourquoi nous poursuivons l'étude de ce type de réaction en présence d'autres acides de Lewis afin d'en préciser le mécanisme. En particulier, la même réaction, effectuée sur 1 en présence de bromure d'aluminium donne un mélange des chlorures 2 et 3 ainsi que les bromures correspondants 6 et 7. Nous essayons actuellement de mettre en évidence les possibilités synthétiques offertes par ce nouveau type de réaction.



Catalyseur	moles	Méthode expérimentale ¹⁾	Produits ²⁾					
			<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	non identifié
AlCl ₃	1	A	52	24	-	-	-	24
AlCl ₃	2	A	50	23	27	-	-	-
AlCl ₃	2	B	44	28	28	-	-	-
AlCl ₃	3	A	54	8	38	-	-	-
BF ₃ -Et ₂ O	3	A	30	47	--	-	-	23
BF ₃ -Et ₂ O	3	B	36	38	--	-	-	26
BF ₃ gaz	-	B	53	47	--	-	-	-
AlBr ₃	1	A	17	18	--	33	22	10

TABLEAU I

- 1) A = La chloramine est ajoutée à la suspension de catalyseur dans CH₂Cl₂.
 B = Le catalyseur est ajouté par petites portions à la solution de chloramine dans CH₂Cl₂.
- 2) Les pourcentages sont calculés sur les diagrammes de CPV (colonne SE-30, 135°). Outre les produits non identifiés visibles sur le chromatogramme, l'on obtient des polymères qui ne sont pas pris en considération.

Remerciements :

L'un de nous (A. H.) remercie vivement la Compagnie Roussel Uclaf pour une bourse de post doctorat.

Références

- 1) P. KOVACIC, M. K. LOWERY et K. W. FIELD, Chem. Rev. 70, 639 (1970).
- 2) P. G. GASSMAN, F. HOYDA et J. DYGOS, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2716 (1968).
- 3) P. G. GASSMAN, Accounts Chem. Res. 3, 26 (1970)
- 4) J. D. HOBSON et W. D. RIDDELL, Chem. Comm. 1968, 1178
- 5) R. FURSTOSS, P. TEISSIER et B. WAEGELL, Tetrahedron Letters 1970, 1263

- 6) M. E. WOLFF, Chem. Rev. 63, 55 (1963)
- 7) R. FURSTOSS, A. HEUMANN et B. WAEGELL, résultats non publiés
- 8) P. KOVACIC et M. K. LOWERY, J. Org. Chem. 34, 911 (1969)