

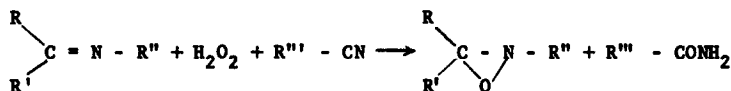
CHIMIE DES PEROXYDES EN MILIEU BASIQUE

I - OXYDATION DES BASES DE SCHIFF EN OXAZIRIDINES AVEC LE PEROXYDE
D'HYDROGENE ET UN NITRILE

Jean-Pierre SCHIRMANN et Francis WEISS
UGINE KUHLMANN, Centre de Recherches de Lyon
69 - PIERRE-BENITE (France)


(Received in France 9 November 1971; received in UK for publication 18 January 1972)

Nous avons trouvé que l'oxydation des bases de Schiff avec le peroxyde d'hydrogène et un nitrile permettait d'obtenir aisément les oxaziridines correspondantes, en opérant en milieu aqueux ou hydroalcoolique. La réaction obéit à la stoechiométrie suivante :



et présente donc une analogie formelle avec l'époxydation des oléfines par le même système oxydant¹.

Avec des rendements de 50 à 75 % environ cette méthode peut être utilisée dans un but préparatif, avec l'avantage, sur les méthodes utilisant les peracides,²⁻⁵ les hydroperoxydes en présence de sels de molybdène,⁶ ou une solution étherée de peroxyde d'hydrogène,⁷ de mettre en jeu des réactifs facilement disponibles et de ne pas nécessiter de se placer dans un milieu anhydre.

Le mode opératoire peut être illustré par l'exemple suivant. On ajoute, en une heure, 26,7 g d'eau oxygénée à 70 % en poids de H₂O₂ (0,55 mole) à une solution de 89,5 g (0,5 mole) de N-cyclohexylidèncyclohexylamine (R + R' = (CH₂)₅ < ; R'' = cyclohexyle) et 20,5 g (0,5 mole) d'acétonitrile (R''' = CH₃) dans 160 g de méthanol, à 40°, et on laisse réagir pendant 3 heures. On distille le méthanol sous pression réduite, on extrait avec du chloroforme, on évapore cet extrait et on distille sous vide pour obtenir 72 g (rendement : 74 %) de pentaméthylène-3,3 cyclohexyl-2 oxaziridine (Eb : 87-88°/0,2 mm Hg), identifiée par ses spectres de masse et infrarouge (bande caractéristique de  - à 1398 cm⁻¹, en accord avec la littérature³).

D'autres résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

R	R'	R''	R'''	Oxaziridines		
				Eb°/mm Hg	Bande i. r. (cm ⁻¹)	Rend ^t %
i-C ₃ H ₇	H	sec-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	43/0,3	1380	48,5
i-C ₃ H ₇	H	sec-C ₄ H ₉	CH ₃	43/0,3	1380	48
i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	43-45/1,2	1370	46
i-C ₃ H ₇	H	cyclohexyle	C ₆ H ₅	42/0,2	1370	51

Nous avons constaté en outre que les oxaziridines ne pouvaient pas être analysées par chromatographie en phase gazeuse, où elles subissent une transposition thermique facile en amides,⁵ et que ces derniers pouvaient alors apparaître, à tort, comme les produits normaux de la réaction. Il est possible qu'un effet secondaire de ce genre soit à l'origine des amides observés, comme étant les principaux produits identifiables par analyse chromatographique en phase gazeuse, dans le mélange complexe d'oxydation de la N-butylidènebutylamine par une solution non aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 98 % dans l'acétonitrile.⁸

REFERENCES

- 1 - G.B. PAYNE et P.H. WILLIAMS, J. Org. Chem., **26**, 651 (1961);
G.B. PAYNE, P.H. DEMING et P.H. WILLIAMS, Ibid., p. 659.
- 2 - W.D. EMMONS, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5739 (1957)
- 3 - H. KRIMM, Chem. Ber. **91**, 1057 (1958).
- 4 - L. HORNER et E. JÜRGENS, Chem. Ber., **90**, 2184 (1957)
- 5 - W. RUNDEL, dans Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", T. X/4, p. 454,
G. Thieme, Stuttgart (1968).
- 6 - G.A. TOLSTIKOV, U.M. JEMILEV, V.P. JURJEV, F.B. GERSHANOV et S.R. RAFIKOV,
Tetrahedron Letters, n° 30, p. 2807 (1971).
- 7 - E. HÖFT et A. RIECHE, Angew. Chem., **77**, 548 (1965).
- 8 - F.C. SCHAEFER et W.D. ZIMMERMANN, J. Org. Chem., **35**, 2165 (1970).