

AZIRIDINES VI⁺ - ETUDE PAR RMN DE L'INVERSION DE L'AZOTE DANS LES AZIRIDINES
DISSYMETRIQUES A FONCTION AMINE SECONDAIRE

par R. MARTINO, Mlle J. ABEBA et A. LATTES[‡]

Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels. E.R.A. au CNRS n° 264, Université

Paul Sabatier - 31.077 - Toulouse-CEDEX-FRANCE

(Received in France 21 December 1972; received in UK for publication 2 January 1973)

L'inversion de l'azote dans les aziridines secondaires a été mise en évidence pour la première fois par BARDOS et coll. (1a) sur la tétraméthyl-2,2,3,3, aziridine. Dans un article récent (1b) nous avons rapporté deux nouvelles observations concernant toujours des composés symétriques de cette famille.

Le problème des aziridines dissymétriques est plus complexe car, alors que dans le cas précédent les deux invertomères correspondent à des énantiomères (niveaux énergétiques identiques à l'état fondamental), la dissymétrie au niveau des carbones, les fait correspondre à des diastéréoisomères (niveaux d'énergie différents à l'état fondamental). Dès lors, deux barrières d'inversion différentes sépareront chacun des deux invertomères de l'unique état de transition et leurs proportions relatives dépendront de leur différence d'énergie à l'état fondamental.

De façon générale, l'invertomère pour lequel l'encombrement stérique est minimum prédomine. De plus, si l'un des deux est thermodynamiquement beaucoup plus stable que l'autre, il existe seul. (2). Plusieurs exemples d'application de ce raisonnement à l'étude des aziridines tertiaires ont déjà été signalés. Rappelons plus particulièrement les travaux désormais classiques de BOTTINI et ROBERTS (3) qui ont été suivis de nombreuses publications concernant les aziridines C-alkylées ou arylées (4), puis C-fonctionnalisées (5).

Par contre, il semble qu'à ce jour, aucune étude similaire n'ait été réalisée sur des aziridines de ce type à *fonction amine secondaire*.

Cependant par diverses méthodes :

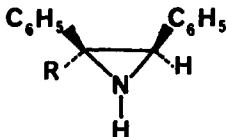
- étude infrarouge de la vibration d'élongation NH d'aziridines C-alkylées et C-arylées (6),
- étude RMN des constantes de couplage $J^{13}\text{CH}$ (cas de la méthyl-2 aziridine) et de l'effet d'ASIS (cas de l' α -naphtyl-2 aziridine (7),

il a été montré que, *même pour une aziridine secondaire*, l'invertomère prédominant est celui pour lequel le proton porté par l'atome d'azote se trouve du côté du cycle le moins substitué et donc le moins encombré.

Remarquons toutefois, que dans aucun des cas étudiés par RMN, il n'a pu être mis en évidence, sur le spectre, l'existence des deux invertomères. De façon générale, la réalisation pratique d'un tel objectif est rendue difficile par la facilité d'échange du proton NH avec les protons mobiles du milieu. Or, après avoir soigneusement desséché les solutions d'aziridines examinées, nous avons pu, dans le cas des diphényl-2,2 et trans diphényl-2,3 aziridines, mettre en évidence le couplage $^3J_{\text{HCNH}}$ (1). Dans ces conditions, le proton NH ne s'échange pas (ou s'échange très lentement) et ainsi nous pouvons observer, pour ces deux composés, le phénomène

d'inversion.

Il est donc logique d'espérer que le même phénomène puisse être étudié, dans le cas d'aziridines secondaires dissymétriques similaires. Nous avons donc choisi les composés C-diarylés suivants :



- 1 R = H
2 R = C₆H₅
3 R = CH₃

Les résultats de nos observations sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I - Caractéristiques RMN des aziridines étudiées.

| Aziridine | | CH | | CH ₃ | NH | |
|------------------------------|----------|---------|-----------------------|-----------------|---------|--------------------|
| | | δ (ppm) | ³ J(Hz) | δ (ppm) | δ (ppm) | ³ J(Hz) |
| cis diphényl-2,3 | <u>1</u> | (a) | s ^(c) 3,40 | | s 1,28. | |
| | (b) | d 3,37 | 9,3 | | t 1,22 | ~9 (aplati) |
| triphényl-2,2,3 | <u>2</u> | (a) | s 3,77 | | s 1,70 | |
| | (b) | d 3,77 | 9,6 | | d 1,48 | 9,6 |
| cis diphényl-2,3 méthyl-2 | <u>3</u> | (a) | s 3,20 | s 1,70 | s 0,92 | |
| | (b) | d 3,23 | 9,4 | s 1,72 | d 0,93 | 9,0 |

Les spectres ont été effectués dans CCl₄ à 60 MHz (VARIAN A 60) à 33°C et à des concentrations de l'ordre de 10% (poids/volume). Le TMS est pris comme référence interne. (a) : spectre normal, (b) : spectre après desséchage, (c) : s = singulet, d = doublet, t = triplet.

Les protons CH et NH constituent un système A₂X dans l'aziridine 1, un système AX dans les aziridines 2 et 3.

A température ambiante, quand on passe des conditions où le couplage HCNH n'est pas visible à celles où il le devient, le déplacement chimique des protons CH varie très peu, tandis que celui des protons NH varie légèrement. Ce fait peut s'expliquer vraisemblablement par l'utilisation de solutions dont les concentrations ne sont pas rigoureusement identiques.

Lorsque la température varie, dans le domaine autorisé par la nature des solvants utilisés (CCl₄ et C₆H₆), l'allure des spectres change très peu : on observe simplement une diminution de la valeur des constantes de couplage HCNH (le couplage mesuré sur le signal du proton CH, à 75°C, varie suivant les aziridines et le solvant de 8,0 à 8,8 Hz, mais à partir de 70°C, le signal NH ne peut plus être utilisé pour une telle mesure, par suite de son élargissement)(++).

Dans le domaine de température examiné, on ne peut mettre en évidence que *les signaux correspondants à un seul invertomère*. Les aziridines 1, 2 et 3 n'existent donc que sous une seule conformation (dans les limites d'appréciation permises par la RMN).

Détermination de la conformation privilégiée, par effet d'ASIS

Pour déterminer la conformation privilégiée, nous avons utilisé les résultats de YONEZAWA et coll. (8) qui ont montré, dans le cas d'aziridines N-substituées, que le benzène se

place préférentiellement du côté opposé au doublet. Il en résultera, lors du passage de la solution dans CCl_4 à la solution benzénique, un déplacement vers les champs forts plus accentué pour les protons cis (par rapport au substituant de l'azote) que pour les protons trans.

Ainsi, pour les aziridines tertiaires, ce déplacement est compris entre 7 et 14 Hz pour les protons cis, mais est pratiquement négligeable pour les protons trans (5c).

Le phénomène est identique dans le cas des aziridines secondaires que nous avons déjà étudiées (1) :

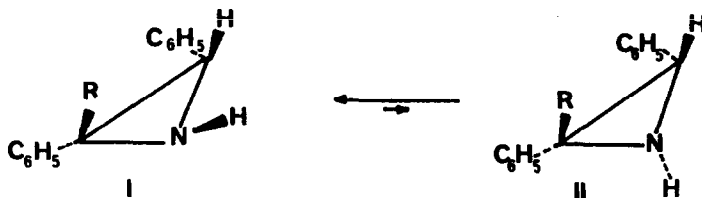
Tableau II - Effet d'ASIS : $\Delta = (\delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}) \text{ Hz.}$

| Aziridines | Nature des protons observés | CCl_4 | | C_6H_6 | | Δ (Hz) |
|------------|-----------------------------|----------------|------------|------------------------|------------|---------------|
| | | δ (Hz) | 3J (Hz) | δ (Hz) | 3J (Hz) | |
| <u>1</u> | CH | 200 | 9,3 | 180 | 9,3 | + 20 |
| <u>2</u> | CH | 229 | 10 | 216 | 9,9 | + 13 |
| <u>3</u> | CH | 192 | 9,3 | 175 | 9,4 | + 17 |
| | CH_3 | 101 | | 79 | | + 22 |

Les valeurs indiquées sont mesurées, pour les solutions dans CCl_4 à -23°C (à l'exception du produit 1 (à -2°C) pour des raisons de fluidité de la solution) et pour les solutions dans C_6H_6 , entre 0° et 5°C .

Les concentrations des solutions sont de l'ordre de 10% (poids/volume) et les spectres effectués à 60 MHz, (VARIAN A 60) avec le TMS comme référence interne.

L'examen du tableau II permet d'attribuer la structure I à l'invertomère privilégié dans lequel le proton NH est en position cis par rapport au(x) proton(s) du cycle.



Cette attribution est confirmée par les valeurs des constantes de couplage HCNH, toujours supérieures à 9 Hz. Nous avons pu constater en effet pour les diphenyl-2,2 (a) et trans diphenyl-2,3 (b) aziridines que $^3J_{\text{HCNH}}$ (cis) > 9 Hz (a : 10,2 Hz, b : 9,5 Hz) et que $^3J_{\text{HCNH}}$ (trans) < 9 Hz (a : 8 Hz, b : 8,5 Hz).

Nous pouvons donc conclure que la différence de stabilité entre les invertomères (I) et (II) est trop grande pour que (II) puisse exister dans des proportions appréciables. L'inversion peut être considérée comme bloquée, mais pour des raisons thermodynamiques et non cinétiques. Cette conclusion confirme les résultats obtenus pour ces mêmes composés par spectrographie infrarouge (9).

Remerciements : Les spectres de RMN ont été réalisés par MM. TRAN et DALL'AVA que nous remercions vivement.

Références

(+) Partie V : voir référence (1)

* à qui doivent être demandés les tirés à part.

- 1) (a)- T.J. BARDOS, C. SZANTAY et C.K. NAVADA, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5796 (1965)
(b)- R. MARTINO, J. ABEBA et A. LATTES, J. Heterocyclic Chem. (sous presse)
- 2) - J.M. LEHN, Nitrogen Inversion, p. 325 dans Fortsch. Chem. Forsch. 15, p. 311-377 (1970)
- 3) - A.T. BOTTINI et J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5203 (1958)
- 4) - cf. par exemple : (a) : A.T. BOTTINI, R.L. VAN ETEN et A.J. DAVIDSON, J. Amer. Chem. Soc., 87, 755 (1965)
(b) : M. OHTSURU et K. TORI, J. Mol. Spectrosc. 27, 296 (1968) ;
(c) : R.S. ATKINSON et C.W. REES, J. Chem. Soc. (C), 772 (1969)
- 5) - cf. par exemple, (a) D.J. ANDERSON, D.C. HORWELL et R.S. ATKINSON, J. Chem. Soc. (C) 624 (1971) ; (b) G. BOUTEVILLE, Y. GELAS-MIALHE et R. VESSIERE, Bull. Soc. Chim., 3264 (1971) ; (c) J.L. PIERRE, P. BARET et P. ARNAUD, Bull. Soc. Chim., 3619 (1971) ; (d) L. WARTSKI, C.R. Acad. Sci. (C), 273, 1005 (1971) ; (e) D.L. NAGEL, P.B. WOLLER et N.H. CROMWELL, J. Org. Chem., 36, 3911 (1971).
- 6) - (a) : A. LATTES, R. MARTINO et R. MATHIS, C.R. Acad. Sci., (C), 263, 49 (1966) ;
(b) : R. MATHIS, R. MARTINO, A. SECCHES et A. LATTES, C.R. Acad. Sci., (B), 266, 926 (1968) ; (c) R. MARTINO, A. SECCHES, A. LATTES et R. MATHIS, C.R. Acad. Sci. (B) 270 154 (1970)
- 7) - M. OHTSURU et K. TORI, Tetrahedron Letters, 4043 (1970) et références citées.
- (++) - Les signaux s'élargissent plus ou moins rapidement suivant le degré d'hygroscopicité de la solution. Nos résultats sont reproductibles dans les conditions choisies (à 70°C le spectre est net).
- 8) - T. YONEZAWA, I. MORISHIMA et K. FUKUTA, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2297 (1968)
- 9) - R. MARTINO, R. MATHIS et A. LATTES (à publier).