

REACTION D'UNE AZIRIDINE ET D'UNE OXAZOLINE-4 YLURES D'AZOMETHINE  
 POTENTIELS AVEC LES YLURES DU SOUFRE, NOUVELLE METHODE  
 DE SYNTHESE D'AZETIDINES.

Michel VAULTIER, Renée DANION-BOUGOT, Daniel DANION,  
 Jack HAMELIN et Robert CARRIÉ.

(Groupe de recherches de physicochimie structurale)  
 Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cedex, FRANCE.

(Received in France 9 April 1973; received in UK for publication 17 April 1973)

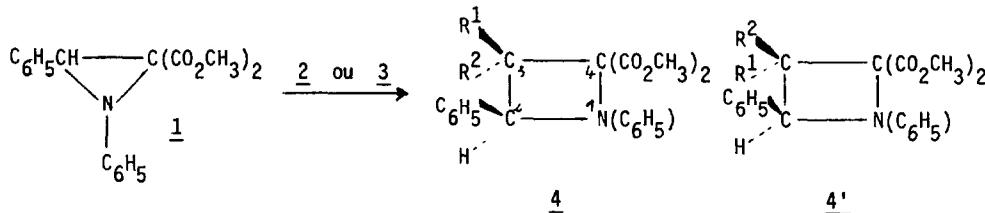
La réaction d'une aziridine, ylure d'azométhine potentiel, avec quelques alcoylidène phosphoranes a été étudiée par l'un de nous en collaboration avec F. Texier (1). Il semblait intéressant d'étendre ces recherches aux ylures du soufre dont on pouvait attendre un comportement différent de celui des alcoylidène phosphoranes.

L'objet de la présente communication est de montrer que la réaction entre un ylure de soufre et un ylure d'azométhine résultant de l'ouverture thermique d'une aziridine ou d'une oxazoline-4 conduit à des azétidines, offrant ainsi une voie nouvelle d'accès à ces composés.

Il faut signaler que les réactions des ylures du soufre avec divers dipôles 1,3 de la classe du diazométhane (2) ont fait l'objet de quelques travaux. Ces réactions sont en général complexes mais permettent, dans certains cas, la synthèse d'hétérocycles (3) (4).

I - Obtention d'azétidines à partir de l'aziridine 1

En solution dans le benzène, le THF ou le mélange THF/DMSO, l'aziridine 1 réagit à la température ambiante avec une quantité équimoléculaire d'ylure de sulfonium 2 ou de sulfoxonium 3 pour conduire aux azétidines isomères 4 et 4' différant par la configuration relative des carbones 2 et 3. La réaction est instantanée et s'accompagne de la formation de  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  ou  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . Le rendement est pratiquement quantitatif.



<u>2</u>	$(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$	$\text{R}^1$	a	b	c	d	e
			H	H	H	H	
<u>3</u>	$(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O}) = \text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$	$\text{R}^2$	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{COC}_6\text{H}_5$	



Les caractéristiques des azétidines isolées figurent au tableau II. Ces azétidines doivent être séparées des produits résultant de la décomposition des ylures du soufre dans les conditions de l'expérience.

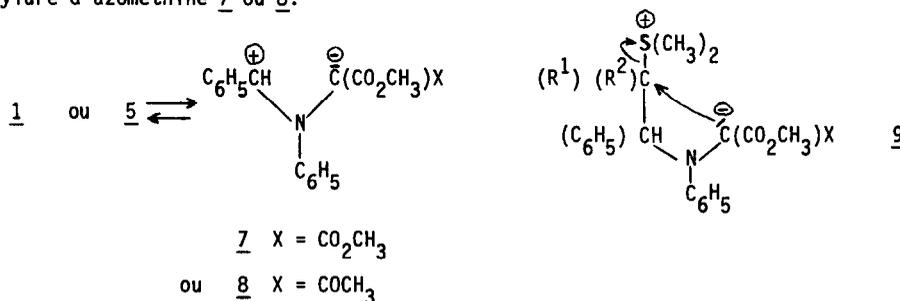
TABLEAU II

Ylures de S	Azétidines obtenues	F°(C)	$\delta(H_3)$	$\delta(H_4)$	J <sub>34</sub>	$\delta(CO_2CH_3)^{(a)}$	$\delta(COCH_3)^{(a)}$
<u>2b</u>	<u>6b</u>	154 (18) <sup>(b)</sup> ( <sup>c</sup> )	3,35	5,37	7,2	3,73 3,55	2,44
<u>2d</u>	<u>6d</u>	160 (37) <sup>(b)</sup> ( <sup>d</sup> )	4,21	5,41	7,1	3,38	2,52
	<u>6'd</u> ( <sup>e</sup> )		4,75	5,63	7,2	3,94	1,89
<u>2e</u>	<u>6e</u>	210 (22) <sup>(b)</sup>		5,94		3,26	1,83
	<u>6'e</u> ( <sup>e</sup> )			6,11		3,50	1,22

(<sup>a</sup>) Substituant du carbone 2. (<sup>b</sup>) Rdt en produit pur. (<sup>c</sup>) Rdt évalué à l'aide de la RMN sur le produit brut 35 %. (<sup>d</sup>) idem 42 %. (<sup>e</sup>) Isomères uniquement caractérisés à l'aide de la RMN.

### III - Mécanisme de la réaction

A la température de l'expérience, l'aziridine 1 ou l'oxazoline 5 est en équilibre avec l'ylure d'azométhine 7 ou 8.



L'addition d'un ylure de sulfonium 2 conduit à la bêtaïne 9 qui se cyclise avec élimination de S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Un ylure de sulfoxonium 3 donne une réaction de même type (élimination de DMSO).

Des études antérieures (8) ont montré la formation d'ylures d'azométhine à partir de 1 ou 5. A ce propos il convient de signaler que la solution benzénique de l'aziridine 1 est rose (coloration due à l'ylure 7 en équilibre) ; lors de l'addition de quelques gouttes d'ylure de soufre la coloration disparaît instantanément et réapparaît au bout d'un moment. Par ailleurs, les résultats obtenus confirment que l'oxazoline 5 est un ylure d'azométhine potentiel (8).

Les ylures de soufre et les alcoylidène phosphoranes étudiés précédemment réagissent donc de manière différente avec les ylures d'azométhine. Comparativement au diméthylsulfure ou au DMSO, la phosphine est un mauvais groupe partant et les bêtaïnes phosphorées analogues à 9 donnent des pyrrolines-3 après prototropie et réaction de Wittig intramoléculaire (1).

REMARQUE Il a été vérifié que les proportions relatives des différentes azétidines isomères obtenues résultaient d'un contrôle cinétique de la réaction (Etude des réactions conduites en présence d'une azétidine pure et de la stabilité des azétidines pures dans les conditions de la réaction).

CONCLUSION :

L'étude précédente confirme l'intérêt des ylures d'azométhine pour la réalisation de diverses synthèses. Si avec les ylures de phosphore il est possible d'obtenir des pyrrolines-3, les ylures du soufre ouvrent une voie nouvelle de synthèse des azétidines, la formation du cycle résultant de la création d'une liaison carbone-carbone.

Nous poursuivons actuellement l'étude de la réactivité de divers nucléophiles vis à vis des aziridines, ylures d'azométhine potentiels.

REFERENCES

- 1 - F. TEXIER et R. CARRIE, Tetrahedron Letters, 1971, 4163.
- 2 - R. HUISGEN, Ang. Chem. Int. Edit., 1963, 2, 563.
- 3 - G. GAUDIANO, A. UMANI-RONCHI, P. BRAVO et M. ACAMPORA, Tetrahedron Letters, 1967, 107.  
G. GAUDIANO, C. TICCOZI, A. UMANI-RONCHI et P. BRAVO, Gazz. Chim. Ital., 1967, 97, 1411.  
A. UMANI-RONCHI, P. BRAVO et G. GAUDIANO, Tetrahedron Letters 1966, 3477.
- 4 - Y. HAYASHI et R. ODA, Tetrahedron Letters, 1969, 853.  
Y. HAYASHI, T. WATANABE et R. ODA, Tetrahedron Letters, 1970, 605.
- 5 - E. DOOMES et N.H. CROMWELL, J. Org. Chem., 1969, 34, 310.
- 6 - F. TEXIER et R. CARRIÉ, Bull. Soc. Chim., 1971, 2373.  
J. HAMELIN, Thèse Rennes 1968.  
R. DANION-BOUGOT, Thèse Rennes 1970.
- 7 - J.L. LE COENT, Thèse de 3ème cycle, Rennes 1968.
- 8 - F. TEXIER et R. CARRIÉ, Bull. Soc. Chim., 1971, 4119 et 1972, 258, 2373 et 2381.