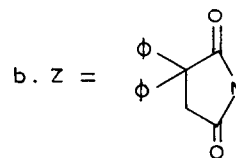
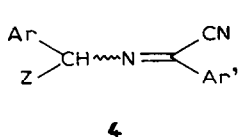
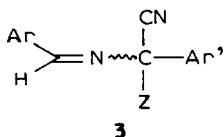
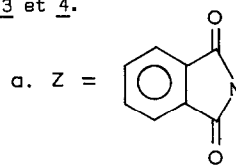
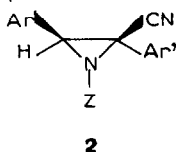
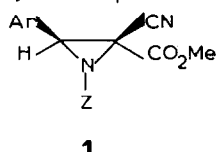


TRANSPOSITION D'YLURES D'AZOMETHINE DERIVANT DE N-IMIDAZIRIDINES.

H. PERSON, C. FAYAT, A. FOUCAUD*
Groupe de Chimie Structurale, ERA n° 389 au CNRS.
Université de Rennes, 35031 Rennes Cédex, FRANCE.

(Received in France 17 April 1974; received in UK for publication 26 April 1974)

Les N-imidoaziridines 1⁽¹⁾ conduisent aisément, par thermolyse, à des ylures d'azométhine susceptibles de donner des réactions de cycloaddition ou de se transposer en oxazoles⁽²⁾. Les N-imidoaziridines 2⁽¹⁾ donnent une réaction nouvelle. En solution, dès la température ambiante, ces composés se transposent quantitativement en imines 3 et 4.



Les structures de ces imines 3 et 4 sont établies par spectroscopies de masse, IR, RMN et l'analyse élémentaire. Le signal du proton vinylique de l'imine 3 apparaît en RMN vers 8,8 ppm et les spectres de masse de ces composés montrent la présence du fragment $Z-\overset{+}{C}(CN)Ar'$. Les imines 4 présentent, en IR, une bande nitrile de faible intensité vers 2215 cm^{-1} et, dans leurs spectres de masse, un pic qui correspond au fragment $Z-\overset{+}{C}H-Ar$. L'hydrolyse, en milieu HCl, de l'imine 3a, Ar = pClC₆H₄ et Ar' = C₆H₅ donne le parachlorobenzaldéhyde, l'acide benzoïque et le phthalimide. De même, l'hydrolyse de l'imine 4a, Ar = C₆H₅, Ar' = p.MeOC₆H₄ donne le benzaldéhyde, l'acide p.méthoxybenzoïque et le phthalimide.

Mécanisme : Il est probable que les aziridines 2, comme les aziridines 1, s'ouvrent en donnant un ylure d'azométhine 6. Ceci est en accord avec le fait que l'aziridine 5a, qui ne comporte pas de groupe nitrile susceptible de stabiliser l'ylure, est stable dans le benzène à l'ébullition pendant 6h, alors que les aziridines 2a sont, dans ces conditions, entièrement transposées en 15 mn. La formation d'un ylure est confirmée en réalisant la transposition de 2a, Ar = Ar' = Ø dans un mélange CHCl₃ (2/3)-MeOH à 20°C. Les imines 3a et 4a (60 %) sont, en effet, accompagnées du phthalimide et de l'imine 7, F = 80° (RMN : δ 4,00, 3H, OMe ; 5,40, 1H, CH ; IR : 2230, 1645 cm⁻¹). L'addition de MeOH sur l'ylure 6, dissymétrique, conduit à 8⁽³⁾ qui perd HZ pour donner 7. Une telle élimination de HZ est souvent constatée avec les composés qui possèdent un hydrogène tertiaire en α de l'azote qui porte le groupe Z^(2,4).

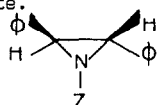
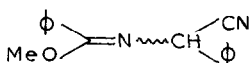
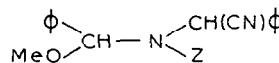
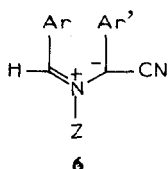
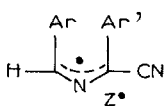
La transposition est ralentie lorsque la polarité du solvant augmente : elle est plus rapide dans le benzène que dans l'acétonitrile. En présence de l'anion diphenylsuccinimide, l'aziridine 2a conduit uniquement au mélange des imines 3a et 4a. L'imine 3b n'apparaît pas dans le

Tableau : Imines dérivant des aziridines 2a.

| | <u>3a</u> | <u>4a</u> | <u>3a</u> | <u>4a</u> | <u>3a</u> | <u>4a</u> | <u>3a</u> | <u>4a</u> | <u>3a</u> |
|-------|-----------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ar | ∅ | ∅ | pClC ₆ H ₄ | pClC ₆ H ₄ | ∅ | ∅ | pClC ₆ H ₄ | pClC ₆ H ₄ | pMeOC ₆ H ₄ |
| Ar' | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ | pMeOC ₆ H ₄ | pMeOC ₆ H ₄ | pMeOC ₆ H ₄ | pMeOC ₆ H ₄ | ∅ |
| Rdt % | 52 | 48 | 85 | 15 | 33 | 67 | 42 | 58 | (b) |
| F(°C) | 167 | 140 | 145 | 198 | (a) | 135 | (a) | 125 | 156 |

(a) Composé non isolé à l'état pur.

(b) Aziridine non isolée. La transposition est observée lors de l'addition du phtalimidonitrène sur pMeOC₆H₄CH = C(CN)∅. L'imine 4a correspondante se forme probablement en faible quantité.

**5a****7****8****6****9****3 + 4**

spectre de RMN du mélange réactionnel. L'absence de produit de croisement montre que l'anion diphenylsuccinimide n'a pas participé à la transposition, comme on aurait pu le supposer si le sel de nitrénium ⁽⁵⁾⁽⁶⁾ Ar-CH=N=C(CN)Ar', Z⁻ était un intermédiaire.

Bien qu'un processus ionique ne puisse être définitivement écarté, la formation des imines 3 et 4 pourrait bien s'expliquer par un mécanisme radicalaire de type Stevens. En effet, l'énergie de la liaison azote-azote est relativement faible, et les substituants Ar et Ar' de l'ylure peuvent stabiliser un radical ⁽⁷⁾. Une étape déterminante de cette réaction serait la formation de la paire de radicaux 9, ce qui expliquerait l'effet de solvant. Cette paire de radicaux donnerait exclusivement une réaction de couplage à l'intérieur d'une cage de solvant ^(8,9). En effet, lorsque la transposition est réalisée à partir du mélange 2b, Ar = pClC₆H₄, Ar' = ∅ et 2a, Ar = Ar' = ∅, on ne voit pas la formation de produits de croisement. Il n'a pas été observé de produits résultant de la duplication des radicaux.

Ces réactions constituent le premier exemple de migration d'un substituant fixé sur l'azote vers le carbone voisin dans un ylure d'azométhine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H. PERSON, F. TONNARD, A. FOUCAUD et C. FAYAT, Tetrahedron Letters, (1973), 2495.
- 2 - A. FOUCAUD et M. BAUDRU, C.R. Acad. Sci., (1970), 271C, 1613.
- 3 - A.G. ANASTASSIOU, R.B. HAMMER, J. amer. chem. Soc., (1972), 94, 303.
- 4 - R.S. ATKINSON et C.W. REES, J. Chem. Soc., (1969), 778.
- 5 - P.G. GASSMANN, D.K. DYGOS et J.E. TRENT, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 2084.
- 6 - P.G. GASSMANN, Accounts Chem. Research, 1970, 3, 26.
- 7 - G.A. RUSSELL, A.J. MOYE et K. NAGPAL, J. amer. chem. Soc., (1962), 84, 4154.
- 8 - T. KOENIG et H. FISCHER, Free Radicals, J.K. Kochi, Ed., J. Wiley, New-York, (1973), 1, 157.
- 9 - H.R. WARD, Free Radicals, J.K. Kochi, Ed., J. Wiley, New-York, (1973), 1, 239.