

SYNTHÈSE D'AZIRIDINECARBINOLS : INDUCTION ASYMETRIQUE

par R. BARTNIK* et A. LAURENT**

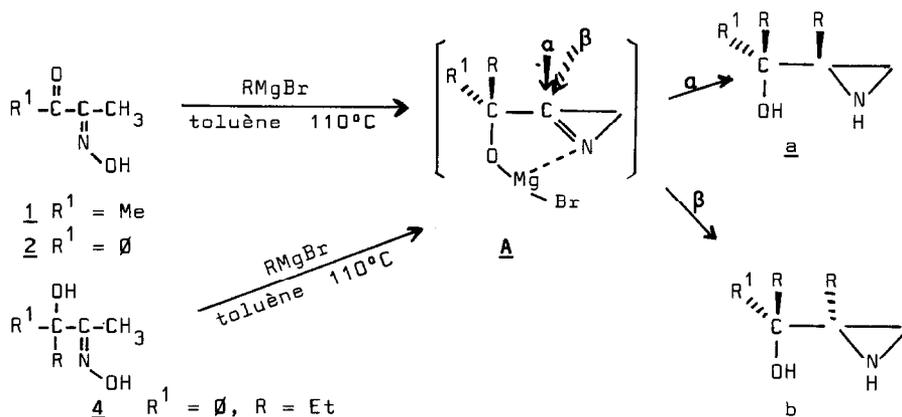
*Institut de Chimie, Université de Lodz, Narutowicza 68, 90-136 LODZ (Pologne)

**Laboratoire de Chimie Organique III, Université Claude Bernard, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

(Received in France 5 June 1974; received in UK for publication 24 September 1974)

L'action des réactifs de Grignard sur les oximes permettant la synthèse d'aziridines secondaires (1), nous avons appliqué cette réaction aux α -céto-oximes 1, 2, 3. Il se forme des aziridinecarbinols (aucune aziridinecarbinol possédant un groupe NH n'est décrite dans la littérature) : l'action de RMgBr sur 2 conduit à l'aziridinecarbinol avec un rendement de 90% ($\text{R}^1 = \text{R} = \emptyset$). Dans tous les autres cas étudiés, il se forme des diastéréoisomères qui ont été purifiés et séparés par chromatographie sur colonne (SiO_2). Chaque composé a été caractérisé par ses spectres (RMN, IR, masse). Les analyses centésimales sont conformes.

1°) Dans le cas de 1 et 2, le rapport des diastéréoisomères a et b dépend de la nature des groupes R et R^1 (tableau I). On isole en outre des α -hydroxy-oximes.

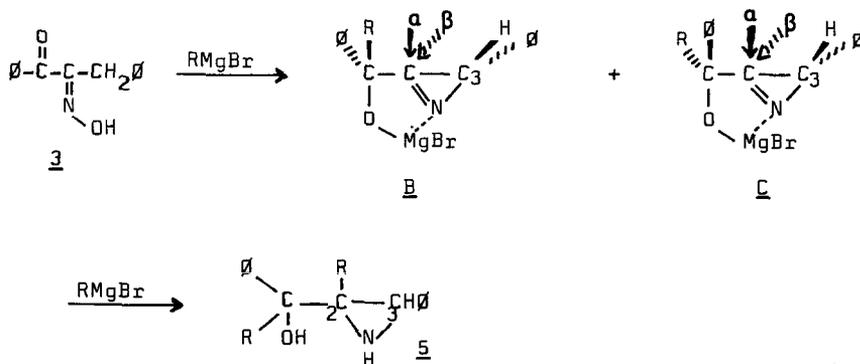


On obtient le même pourcentage de diastéréoisomères a et b par action de EtMgBr sur 2 ou 4 (exp. n° 4 et 5). Cela montre que le carbone asymétrique de **A** est responsable de la stéréosélectivité observée. Cette stéréosélectivité diminue avec la différence d'encombrement entre R et R^1 (exp. n° 1, 2 et 3). Elle peut s'interpréter sur la base de l'intermédiaire cyclique **A** analogue à celui proposé par CRAM (2) pour la réduction des hydroxycétones. L'isomère majoritaire résulterait de l'addition du réactif de Grignard du côté le moins encombré de **A** (voie β pour 1 et α pour 2 et 4).

2°) Dans le cas de la céto-oxime 3, deux azirines peuvent se former. On peut donc prévoir quatre aziridines 5.

Tableau I : Rendements et pourcentages relatifs des diastéréoisomères a et b (3)

Exp. n°	Substrat	RMgBr R =	R ¹	Rdt	% relatifs des diastéréoisomères	
					a	b
1	<u>1</u>	∅	Me	41	18	82
2		Et	Me	30	35	65
3	<u>2</u>	Isobu	∅	50	50	50
4		Et	∅	64	75	25
5	<u>4</u>	Et	∅	70	75	25



Par action de CH_3MgBr , on en isole trois (rdt : 41%) dont le méthyle, lié au carbone C_2 ($\text{R}=\text{CH}_3$) possède respectivement le déplacement chimique suivant : 1,08-1,43-0,65 ppm (réf TMS - solvant CDCl_3) (les proportions de ces trois isomères sont respectivement 49%, 34% et 17%). Les résultats antérieurs (1) permettent d'affirmer que seul l'isomère dont le méthyle a un déplacement chimique de 0,65 ppm provient d'une attaque β (méthyl-2 et phényl-3 en configuration cis). Il semble logique d'attribuer la formation de cet isomère à partir de l'azirine C, car la face β de C est moins encombrée que celle de B. Les deux autres isomères résultent des attaques α sur B et C. Lorsque $\text{R}=\text{Et}$, l'attaque β n'a pas lieu (impossibilité de mettre en évidence par RMN un groupe Et en cis de $\text{C}_3-\emptyset$). Les deux isomères résultant des attaques α (rdt 33%) se forment dans le rapport 60/40.

Références et Notes

- 1 - G. ALVERNHE et A. LAURENT, Bull. Soc. chim., 1970, 3003 et G. ALVERNHE, Thèse Lyon, 1974.
 - 2 - D.J. CRAM et D.R. WILSON, J. amer. chem. Soc., 1963, **85**, 1245
 - 3 - Les pourcentages relatifs des diastéréoisomères ont été déterminés par RMN, mais les données spectrales ne permettent pas une attribution des configurations. Ces dernières sont proposées à partir du modèle type "Cram" A.
- R.B. remercie le Gouvernement Français pour l'octroi d'une bourse.
Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat D.G.R.S.T. n° 72 7 0777.