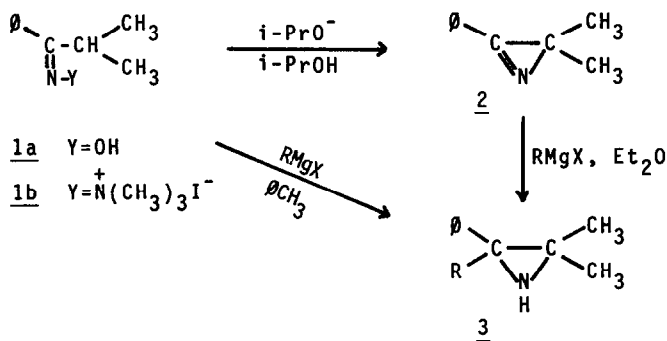


SYNTHESE D'AZIRIDINES

par G. ALVERNHE, S. ARSENYIADIS, R. CHAABOUNI et A. LAURENT\*  
 Département de Chimie Organique, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD  
 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

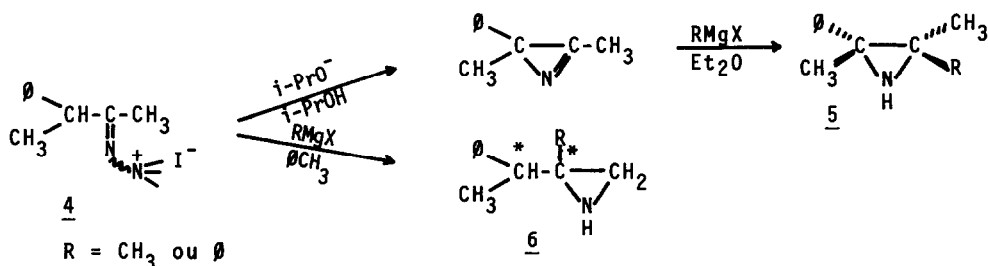
(Received in France 21 October 1974; received in UK for publication 23 December 1974)

L'action des réactifs de Grignard ou des organolithiens sur les oximes constitue une bonne synthèse régiospécifique et stéréospécifique des aziridines secondaires (1). Toutefois, cette réaction n'est pas générale. C'est ainsi qu'il n'est pas possible d'obtenir une aziridine par cyclisation sur un atome de carbone disubstitué par deux groupes aliphatiques (exemple 1a) ; de même, certaines cyclohexanones oximes ne permettent pas la synthèse d'aziridine par action de RMgX.



Il a été montré (2) que l'iodométhylate de la N,N-diméthyl hydrazone de l'isobutyrophénone 1b permet l'obtention de l'azirine 2. Cette dernière conduit à une aziridine 3 par action de RMgX (3). L'objet de cette note est de montrer que l'on peut obtenir, en une seule étape, des aziridines par action de RMgX sur un iodométhylate de N,N-diméthyl hydrazone, sans isoler l'azirine. La réaction est effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites pour les oximes (solvant toluène) (1)(5). Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus par cette méthode. A titre de comparaison, la dernière colonne du tableau indique les rendements en aziridine obtenus à partir de l'oxime provenant de la même cétone que l'iodométhylate étudié.

Selon SATO (2b), l'action de l'isopropylate de sodium sur l'iodométhylate de N,N-diméthyl hydrazone de la cyclohexanone et de l'acétophénone ne permet pas l'obtention des azirines correspondantes. Par contre, notre méthode permet d'accéder aux aziridines (expériences 1 et 6). LOPEZ (3) a montré que dans les conditions de SATO, la cyclisation de 4 est régiospécifique sur le carbone benzylique ; ce qui permet d'accéder aux aziridines 5. Dans nos conditions, la cyclisation est régiospécifique sur le groupe méthyle 6 (4). On peut donc, selon les conditions expérimentales, orienter la cyclisation sur l'un ou l'autre carbone de façon spécifique. L'étude du mécanisme de cette réaction est en cours.



$  \begin{array}{c}  \emptyset-\text{C}-\text{CH}-\text{R}^2 \\  \parallel \\  \text{N}^+ \text{I}^- \\    \\  \text{N} \\  \parallel \\  \text{H}  \end{array}  \xrightarrow{\text{RMgX}}  \begin{array}{c}  \emptyset \\    \\  \text{C} \\    \\  \text{R} \\  \parallel \\  \text{N} \\    \\  \text{C}-\text{R}^1 \\  \parallel \\  \text{H}  \end{array}  $					
Exp. N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	Rdt	Rdt/oxime*
1	H	H	$\emptyset$	76	50
2	H	CH <sub>3</sub>	$\emptyset$	80	55
3			CH <sub>3</sub>	57	41
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	40	0
5			$\emptyset$	50	0

$  \begin{array}{c}  \text{R}^1 \\    \\  \text{N}^+ \text{I}^- \\    \\  \text{N} \\  \parallel \\  \text{H} \\    \\  \text{C}-\text{R}^2 \\  \parallel \\  \text{H}  \end{array}  \xrightarrow{\text{RMgX}}  \begin{array}{c}  \text{R}^1 \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{C}-\text{R}^2 \\  \parallel \\  \text{H} \\    \\  \text{C}-\text{R}^2 \\  \parallel \\  \text{H}  \end{array}  $					
Exp. N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	Rdt	Rdt/oxime*
6	H	H	$\emptyset$	54	0
7	$\emptyset$	H	CH <sub>3</sub>	93	53
8	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>	72	0

\*- il s'agit du rendement obtenu lorsqu'on effectue la même réaction à partir de l'oxime de même squelette que l'iodométhylate de diméthylhydrazone.

#### Références

- a) G. ALVERNHE et A. LAURENT, Bull. Soc. chim., 1970, 3003.  
 b) R. CHAABOUNI et A. LAURENT, Bull. Soc. chim., 1973, 2680.  
 c) R. BARTNIK et A. LAURENT, C.R. Acad.Sci., 1974, 279, 289.  
 d) Y. DIAB, A. LAURENT et P. MISON, Bull. Soc. chim., 1974, 2202.
- a) P. SMITH et E. MOST Jr., J. org. chem., 1957, 22, 358.  
 b) S. SATO, Bull. chem. Soc. Japan, 1968, 41, 1440.
- A. LOPEZ, Thèse, TOULOUSE, 1974.
- Mélange de diastéréoisomères.
- Les produits obtenus ont des caractéristiques spectrales et analytiques conformes à celles de la littérature ou en accord avec les structures proposées.