

SYNTHÈSE D'AZIRIDINES

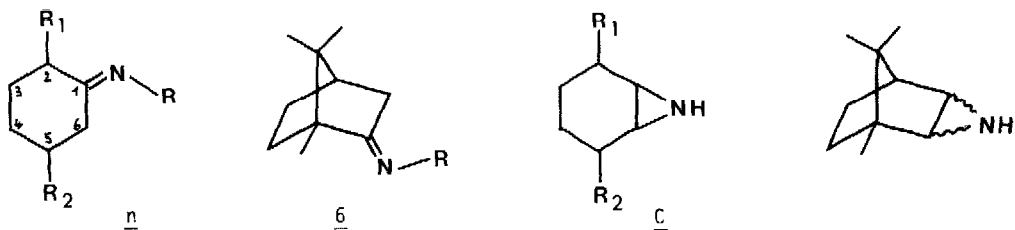
Yvonne GIRAULT, Michèle DECOUZON, Marcel AZZARO

Laboratoire de Chimie Physique Organique
 Université de Nice, Campus Valrose - 06034 NICE CEDEX

(Received in France 5 January 1976, received in UK for publication 1 March 1976)

La synthèse d'aziridines par la réduction de cétoïmes est possible par l'emploi de réducteurs aluminiques tels que LiAlH_4 (1) ou $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (Redal) (2) dans le THF lorsque l'oxime porte un substituant aromatique ou une double liaison C=C à proximité de la fonction. Les oximes cyclohexaniques, et en particulier celles de structure nb ne donnent, par réduction avec LiAlH_4 que des amines primaires (1a) (3).

Le but de cette note est de décrire une méthode générale simple et rapide de synthèse d'aziridines secondaires de structure C par action d'un réducteur aluminique sur les dérivés de cétones saturées et non substituées par un groupement aromatique nous avons appliqué cette méthode notamment à une série de cyclohexanones dont le site réactionnel est diversement encombré et dans le cas du camphre.



(a $\text{R}=\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$, b $\text{R}=\text{OH}$)

C2 à C5 R_1 et C-N cis
C'2 à C'5 R_1 et C-N trans

6C = exo
6C' = endo

Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus. La réduction des oximes nb par le Redal dans le THF forme deux aziridines C et C' stéréoisomères suivant la configuration relative du cycle aziridinique et des groupes R_1 et R_2 (4) (dans n, C et C', la configuration relative de R_1 et R_2 est la même)

C'est une méthode de préparation d'aziridines seulement à partir des oximes 4b, 5b et 6b qui portent un substituant plus volumineux qu'un groupe méthyle en α de la fonction 4b donne en outre 12% d'aziridines par cyclisation sur le carbone 2

<u>n</u>	R ₁	R ₂	Rendement en aziridines		C/C'	
			α*	β*	α*	β*
<u>1</u>	H	H	55%	25%	-	-
<u>2</u>	Me	H	55%	17%	52/48	46/54
<u>3</u>	Me	¹ Pr trans	50%	7%	50/50	-
<u>4</u>	¹ Pr	trans Me	46%	63%	50/50	88/12
<u>5</u>	¹ Pr	cis Me	86%	56%	81/19	27/73
<u>6</u>	camphre		70%	66%	19/81	50/50

* .
α à partir de na
β à partir de nb

La réduction des iodures de N,N,N-triméthylhydrazonium na par le Redal dans le THF constitue une méthode de synthèse régiospécifique d'aziridines C et C' dans les conditions citées (5) et sur les produits étudiés. Les rendements sont toujours élevés (compris entre 46 et 85%)

Ces résultats montrent que l'accès aux aziridines secondaires cis-substituées est possible par action d'un réducteur aluminique NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂ sur des dérivés de cétones cycliques saturées (oximes et iodures d'hydrazonium).

REFERENCES ET NOTES

- (1) a - K. KOTERA et K. KITAHONOKI, Organic Preparations and Procedures, 1, 305 (1969)
- b - J.R. DIMMOCK, W.A. TURNER, P.J. SMITH et R.G. SUTHERLAND, Can J. Chem 51, 427 (1973)
- c - L. FERRERO, M. DECOUZON et M. AZZARO, Tetrahedron Letters, 4151 (1973)
- (2) a - S.R. LANDOR, O.O. SONOLA et A.R. TATCHELL, J Chem Soc. Perkin., 1294 (1974)
- b - L. FERRERO, M. ROUILLARD, M. DECOUZON et M. AZZARO, Tetrahedron Letters, 131 (1974)
- (3) M. BERTOLOTTI, Thèse, Nice, 1974
- (4) Les produits obtenus ont des caractéristiques spectrales et analytiques conformes à celles de la littérature pour 1C, 2C et 2C' ou en accord avec les structures proposées
- (5) n et Redal (6 moles/mole de n) dans le THF 70°C, 2 à 3 jours pour na, 20°C, 6 heures pour nb