

FORMATION D'UN SEL D'OXAZIRIDIUM QUATERNAIRE
PAR METHYLATION D'UN OXAZIRANNE -
MISE EN EVIDENCE DE SES PROPRIETES OXYDANTES

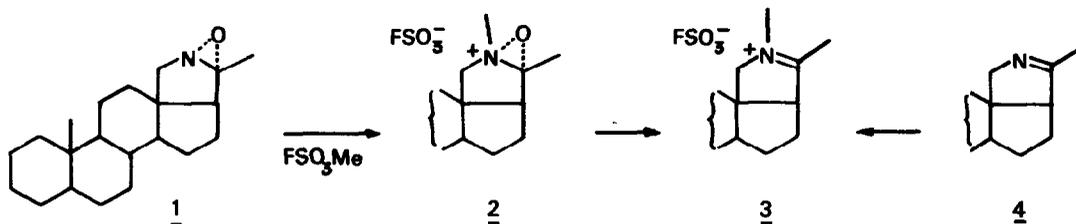
P. Milliet, A. Picot et X. Lusinchi *

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 - Gif s/Yvette, France.
(Received in France 12 January 1976; received in UK for publication 29 March 1976)

La présence de deux centres nucléophiles rend compte de certaines propriétés de la fonction oxaziranne.

Les isomérisations observées en présence d'un acide protonique ou d'un acide de Lewis sont interprétées à partir d'une forme protonée ou complexée sur l'oxygène ¹, tandis que l'azote intervient dans la réaction avec les peracides ² ou la formation de complexes métalliques ³.

Avec le fluosulfonate de méthyle, l'oxaziranne stéroïdique 1, dérivé de la conanine ⁴, réagit par son atome d'azote pour conduire à un composé présentant la structure quaternaire d'un sel d'oxaziridium, le fluosulfonate d'oxydo-20 α (N) conanium 2 ⁵.



L'existence de ce type de dérivé de la fonction oxaziranne ne semble pas avoir été encore signalée. Les propriétés de l'oxaziranne quaternaire 2 confirment la structure proposée.

Stable à l'état cristallisé et à la température ambiante, le dérivé 2 est instable en solution et se décompose rapidement par chauffage dans des solvants tels que le benzène, l'acétone ou le chloroforme. Cette décomposition conduit principalement au sel d'immonium 3 ⁶ qui peut être obtenu par action du fluosulfonate de méthyle sur la pyrroline 4 ⁷. A la température ambiante, le même sel d'immonium se forme comme seul produit de la réaction dans les conditions suivantes : solution dans un mélange d'éthanol

et d'eau, action d'un équivalent de pyridine dans le chlorure de méthylène, action de deux équivalents de triphénylphosphine dans le chloroforme. La réaction, lente dans le premier cas ⁸, est plus rapide en présence de pyridine et de phosphine (quelques minutes).

Le schéma 1 peut rendre compte de ces réactions et fait ressortir le caractère électrophile du sel d'oxaziridinium 2.

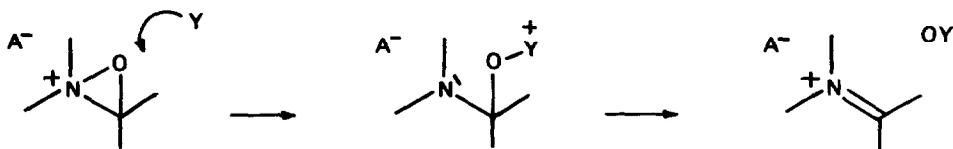


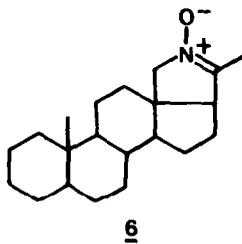
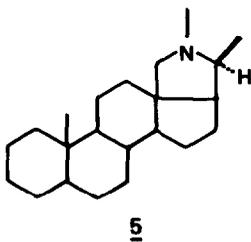
Schéma 1

En accord avec ce schéma, l'action du borohydrure de sodium sur le dérivé 2 conduit à la conanine 5, l'immonium formé étant réduit stéréospécifiquement par la face α ⁹.

Selon le schéma 1, la formation du sel d'immonium est accompagnée du transfert d'un atome d'oxygène sur le réactif nucléophile, facilité par le caractère électrophile de la liaison N-O et la stabilité de l'immonium formé.

A titre comparatif, il faut noter que l'oxaziranne 1 est stable dans le benzène ou dans un mélange de tétrahydrofurane et d'eau au reflux et qu'il ne réagit pas avec un équivalent de pyridine dans le benzène au reflux.

La réactivité du fluosulfonate 2 est à rapprocher de celle des réactifs peroxydiques tels que l'eau oxygénée ou les peracides. Le transfert d'oxygène décrit dans le schéma 1 a été mis en évidence en utilisant comme substrat de l'oxydation l'imine 4. Le produit obtenu dans ce cas est la nitrone 6 connue ^{4,10,11}. La réactivité de l'oxaziranne quaternaire 2 est donc différente de celle d'un peracide tel que l'acide p-nitroperbenzoïque qui, avec l'imine 4, conduit à l'oxaziranne 1 ^{4, 10}.



Cette différence remarquable paraît difficilement attribuable à un encombrement du réactif qui empêcherait son approche de la double liaison, favorisant ainsi l'attaque par le doublet de l'azote ¹². Elle revêt alors une signification particulière quant au mécanisme d'oxydation des imines. Dans l'hypothèse d'une oxydation de type Bayer-Villiger par le peracide qui intervient alors comme nucléophile ¹³, la différence serait due au caractère purement électrophile du sel d'oxaziridinium. Dans l'hypothèse d'un mécanisme du type époxydation ¹⁴, la différence observée signifierait que le sel d'oxaziridinium ne présenterait aucun caractère "oxénoté" ¹⁵.

La poursuite de l'étude des sels d'oxaziridiniums peut présenter un intérêt en raison en particulier de leurs propriétés oxydantes et de la signification que celles-ci peuvent avoir pour le mécanisme de transfert d'un oxygène.

Cet intérêt est également renforcé par le fait qu'un sel d'oxaziridinium est un intermédiaire possible dans certaines réactions des immoniums et des énamines avec les peracides ¹⁶.

NOTES ET BIBLIOGRAPHIE

- 1 - a) W.D. Emmons, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5739 (1957).
b) A.R. Butler et B.C. Challis, J. Chem. Soc., (B) p. 778 (1971).
c) P. Milliet et X. Lusinchi, Tetrahedron, 30, 2825 (1974).
d) C.J. O'Connor, E.J. Fendler et J.H. Fendler, J. Chem. Soc., (Perkin II) p. 1744 (1973).
- 2 a) W.D. Emmons, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6522 (1975).
b) H. Krimm, Chem. Ber., 91, 1057 (1958).
- 3 De L.R. Crist, G.J. Jordan et J.A. Hashmall, J. Amer. Chem. Soc., 96, 4927 (1967).
- 4 X. Lusinchi, Tetrahedron Letters, p. 177 (1967).
- 5 Une solution de l'oxaziranne dans le benzène est additionnée d'une solution de fluosulfonate de méthyle (2 éq) dans le même solvant. Le milieu se prend en masse après quelques minutes. Les cristaux sont essorés après 1h.30 (93%). Le sel d'oxaziridinium 2 n'a pas de point de fusion défini et ne donne pas de pic moléculaire en spectrométrie de masse. Il est caractérisé par son spectre de R.M.N. après cristallisation dans le chlorure de méthylène : (CDCl₃ ; ppm)

- 0,75, δ (CH₃19) ; 2,1, δ (CH₃21) ; 2,75, δ (N-CH₃)⁺ ; 3,85, δ (CH₂18)¹⁷.
- 6 R.M.N. (CDCl₃ ; ppm) : 0,73, δ (CH₃19) ; 2,50, δ (CH₃21) ; 3,55, δ (N-CH₃) ; 3,88, massif à allure de singulet (CH₂18) ; 3 à 3,2, massif (H 17).
- 7 V. Cerny et F. Sorm, Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 4015 (1959).
- 8 Le dérivé 2 est encore présent après 20h., le milieu ne contenant par ailleurs que le dérivé 3. Le solvant distillé présente des propriétés peroxydiques libérant de l'iode à partir d'une solution acide d'iodure de potassium.
- 9 Cette réduction stéréospécifique des dérivés de la conanine insaturés en 20 est généralement observée : H. Favre, J.B. Marinier, Can. J. Chem., 36, 429 (1958). P. Milliet, A. Picot et X. Lusinchi, Tetrahedron Letters, p. 1195 (1971).
- 10 J.-P. Jeannot, X. Lusinchi, P. Milliet et J. Parello, Tetrahedron, 27, 401 (1971).
- 11 Rendement 87% par action de 2 équivalents de sel d'oxaziridinium 2 sur l'imine 4, dans le chlorure de méthylène à la température ambiante.
- 12 Une imine dont les deux faces de la double liaison sont encombrées conduit préférentiellement à une nitrone par action d'un peracide : G. Roblot, G. Lukacs et X. Lusinchi, Tetrahedron Letters, p. 505 (1972).
- 13 Y. Ogata et Y. Janaki, J. Amer. Chem. Soc., 95, 4681 (1973).
- 14 V. Madan et L.B. Clapp, J. Amer. Chem. Soc., 91, 6078 (1969) ; 92, 4902, (1970).
- 15 G.A. Hamilton, Molecular mechanisms of oxygen activation. O. Hayaishi, Ed. Academic Press, p. 415.
- 16 A. Picot, P. Milliet et X. Lusinchi, Tetrahedron Letters, publication suivante.
- 17 Analyse élémentaire du dérivé 2 (les valeurs calculées sont entre parenthèses) : C 61,74 (61,50) ; H 8,55 (8,65) ; N 3,21 (3,26) ; S 7,55 (7,46).