

ACTION DE L'ACIDE P-NITROPERBENZOÏQUE ET DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR UN SEL D'IMMONIUM HÉTÉROCYCLIQUE STÉROÏDIQUE ET SUR L'ÉNAMINE CORRESPONDANTE

André Picot, Pierre Milliet et Xavier Lusinchi *

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif/Yvette (France)

(Received in France 12 January 1976; received in UK for publication 29 March 1976)

Les réactions connues des réactifs peroxydiques tels que l'eau oxygénée et les peracides sur les sels d'immonium et les énamines traduisent le double caractère électrophile ou nucléophile de ces réactifs et peuvent conduire selon le schéma 1 à une pseudobase f^(1a,b,c), à un sel d'immonium hydroxylé en c,^(1d,e) ou à une amide avec perte d'un carbone e^(1c,e,f).

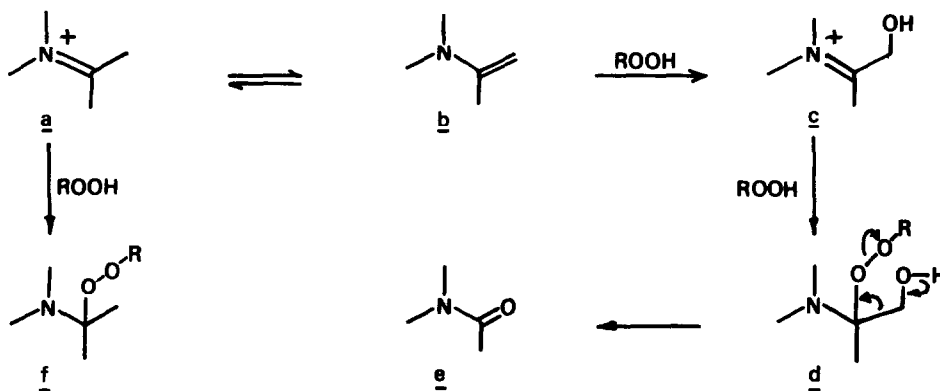


Schéma 1

Ces réactions ne font intervenir que les carbones insaturés de l'immonium ou de l'énamine. L'étude de l'oxydation de l'énamine stéroïdique 1⁽²⁾ a permis d'établir que les carbones saturés rattachés à l'azote peuvent également entrer en réaction.

C'est ainsi que deux équivalents d'acide p-nitroperbenzoïque réagissent, dans le chlorure de méthylène, sur l'énamine 1 pour conduire principalement à l'oxaziranne 2 (40%) connu⁽³⁾, et à deux produits secondaires : l'hydroxylactame 3 (10%)⁽⁴⁾ et la lactame 4 (6%) connue⁽⁵⁾ (Schéma 2).

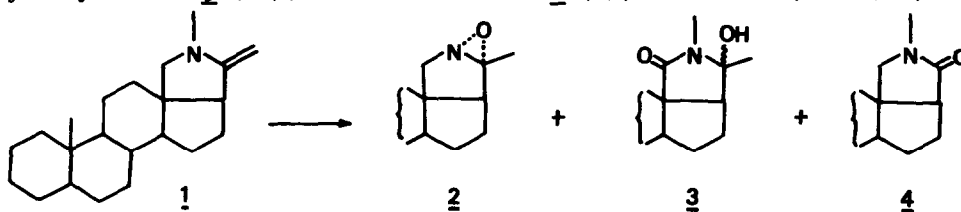


Schéma 2

Le schéma 1 ne peut rendre compte que de la formation de la lactame 4. La formation des dérivés 2 et 3 peut être interprétée selon le schéma 3. Ce dernier fait intervenir la formation intermédiaire d'un sel d'oxaziridinium qui pourrait subir des éliminations ($c \rightarrow d$ et $c \rightarrow e$) comparables à celles observées au cours de la réaction de Polonovski⁽⁶⁾.

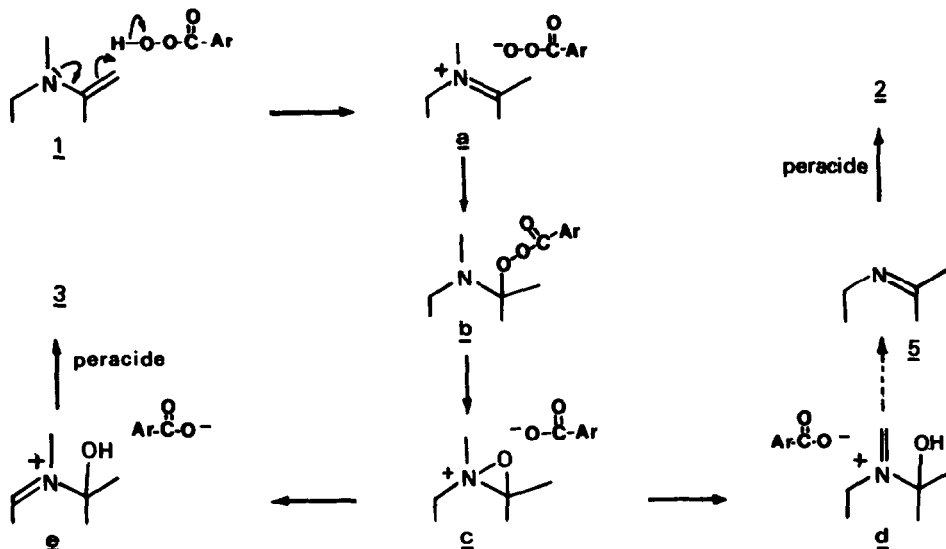


Schéma 3

Les résultats suivants sont en accord avec un tel schéma :

- L'existence du fluosulfonate d'oxaziridinium 7 a été établie⁽⁷⁾.
- Ce sel a pu être obtenu par action de l'acide p-nitroperbenzoïque sur le sel d'immonium 6 (Schéma 4).

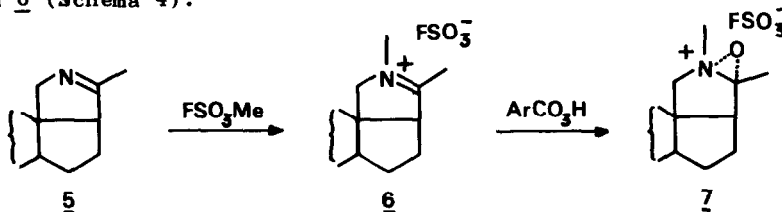


Schéma 4

- L'action du p-nitrobenzoate de sodium sur le sel d'oxaziridinium 7 conduit à un mélange de l'imine 2 et du sel d'immonium e⁽⁸⁾ en accord avec les étapes $c \rightarrow d \rightarrow 2$ et $c \rightarrow e$ du schéma 3⁽⁹⁾.

Il est à remarquer que l'action de l'eau oxygénée sur l'énamine 1 conduit principalement à la lactame 4 en milieu neutre comme en milieu alcalin. Cependant, l'isolement de la pyrroline 2 des produits secondaires de la réaction révèle qu'une réaction intéressant le N-méthyle a eu lieu⁽¹⁰⁾.

Ces résultats établissent donc que l'oxydation d'une énamine par un peroxyde peut éventuellement se traduire par une réaction intéressant les carbones qui ne portent pas l'insaturation. Dans ce cas, l'oxydation s'effectue

vraisemblablement par l'intermédiaire d'un sel d'oxaziridinium.

Bibliographie et Notes :

- ¹ a) A. Rieche, E. Schmitz et E. Beyer, Chem. Ber., 92, 1206 et 1212 (1959).-
 b) A. Rieche, E. Höft et H. Schulze, Lieb. Ann., 697, 188 (1966).- c)
 K. Schreiber et C. Horstmann, Chem. Ber., 99, 3183 (1966).- d) W. Fritsch,
 J. Schmidt-Thomé, H. Ruschig et W. Haede, Chem. Ber., 96, 68 (1963).- e)
 V. Nuti et M. Saettone, Tetrahedron, 26, 3875 (1970).- f) R.B. Woodward
 et W.J. Brehm, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2107 (1948).
- ² L'énamine 1 est obtenue par alcalinisation du sel d'immonium 6 préparé
 selon le schéma 4.
- ³ X. Lusinchi, Tetrahedron Letters, p. 177 (1967). J.P. Jeannot, X. Lusinchi,
 P. Milliet et J. Parello, Tetrahedron, 27, 401 (1971).
- ⁴ F : 258°. Masse : m/e 345 (M⁺). IR(nujol) : 3430 cm⁻¹(OH), 1665 cm⁻¹
 (O = C-N). RMN(CDCl₃, ppm) : 0,90 s (CH₃19) ; 1,45 s (CH₃21) ; 2,65 s
 (N-CH₃) ; 2,05 signal disparaissant par deutériation (OH).
- ⁵ A. Cavé, C. Kan-Fan, P. Potier, J. Le Men et M.-M. Janot, Tetrahedron, 23,
 4691 (1967).
- ⁶ A. Cavé et R. Michelot, C. R. Acad. Sci. Paris (C), 265, 669 (1967) et
 références citées.
- ⁷ Ce sel a été obtenu par action du fluosulfonate de méthyle sur l'oxaziranne
2 (Tetrahedron Letters, publication précédente).
- ⁸ Ces composés ont été identifiés sur le spectre de RMN du mélange après
 lavage en milieu alcalin. Le spectre contient les signaux de la pyrroline 5
 et de l'imino-cétone 9. Cette dernière a été obtenue à partir de l'imino-
 carbinol 8, connu¹¹ selon le schéma 5. RMN de 9 (CDCl₃, ppm) : 0,70 s (CH₃19),
 2,1 s (CH₃-CO) ; 3,2 d J = 2 Hz (N-CH₃) ; 7,5 d J = 2 Hz (H-18)

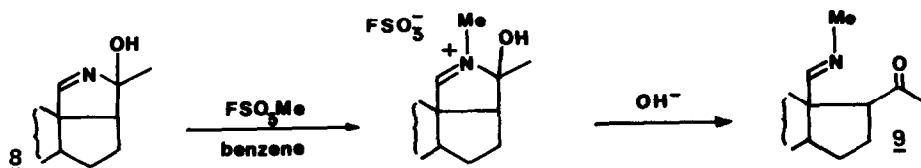


Schéma 5

⁹ Au contraire de l'anion p-nitrobenzoate, l'acide p-nitrobenzoïque est sans action sur le sel d'oxaziridinium (Schéma 4).

¹⁰ La réaction est effectuée dans un mélange de tétrahydrofuranne et d'eau. Le rendement maximum (50 à 55%) en lactame est obtenu avec 3 équivalents ou plus d'eau oxygénée. La formation de produits secondaires est observée dont la pyrroline 2 (10% avec 5 équivalents d'eau oxygénée).

¹¹ P. Milliet et X. Lusinchi, Tetrahedron, 30, 2825 (1974).