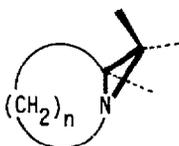


SYNTHÈSE D'AZA-1 BICYCLO (n,1,0) PENTANES ET HEXANES

par R. CHAABOUNI, A. LAURENT* et B. MARQUET

Laboratoire de Chimie Organique - ERA n° 611 - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France).

(Received in France 14 June 1976; received in UK for publication 27 July 1976)



1, n = 3,4

Les synthèses connues d'aza-1 bicyclo (n,1,0) cyclanes du type 1 (n = 3,4) impliquent toutes la formation du cycle aziridine comme dernière étape du schéma réactionnel (1).

Nous rapportons ici une synthèse simple et générale de 1 basée sur la formation préalable d'un cycle aziridine secondaire. Cette voie utilise comme substrat de départ des aziridines insaturées facilement accessibles (2,3).

L'oxydation des organoboranes, formés à partir des aziridines allyliques 3 ou buténiques 7 et 11, permet l'obtention des aziridines alcools 4, 8 et 12. Par action de $P\bar{O}_3$, Br_2 , ces composés sont cyclisés en aza-1 bicyclo (n,1,0) alcanes 5, 9 et 13.

(les données spectroscopiques (IR, RMN, Masse) sont en accord avec les structures proposées).

a) Synthèse des aziridines 3, 7 et 11 : les aziridines allyliques 3ab sont obtenues par action du bromure d'allylmagnésium sur les azirines 2ab (à partir de 2b, il ne se forme qu'un seul diastéréoisomère 3b). L'action du bromure de buténylmagnésium sur 2a conduit à un mélange des deux aziridines 6 et 7. 11 est obtenu par action du bromure de buténylmagnésium sur l'iodométhylate de la diméthyl-2,2 hydrazone de la cyclohexanone 10 (solvant THF) (3).

b) Les réactions d'hydroboration par B_2H_6 (THF) et d'oxydation (H_2O_2 , NaOH) sont effectuées dans les conditions habituelles.

c) La cyclisation de 4, 8 et 12 est réalisée dans les conditions décrites dans la littérature pour la cyclisation d'amino alcools (4).

Caractéristiques spectrales et rendements globaux de 5a, 5b, 9 et 13 :

IR : disparition des bandes ν_{N-H} et ν_{OH} de 4, 8 et 12.

5a : RMN ($CDCl_3$) = 0,88 (s, 3H) ; 1,20 (s, 3H) ; 1,7 à 3,9 (m, 6H) ; 7,3 (m, 5H arom).

Masse : M^+ 187 (45 %) ; 186 (77 %) ; 103 (100 %). Rdt à partir de 2a : 35 %.

5b : RMN ($CDCl_3$, 100 MHz) = 0,86 (d, 3H) ; 1,78 (m, 4H) ; 2,52 (m, 1H) ; 3,10 (m, 2H) ; 7,43 (m, 5H arom.).

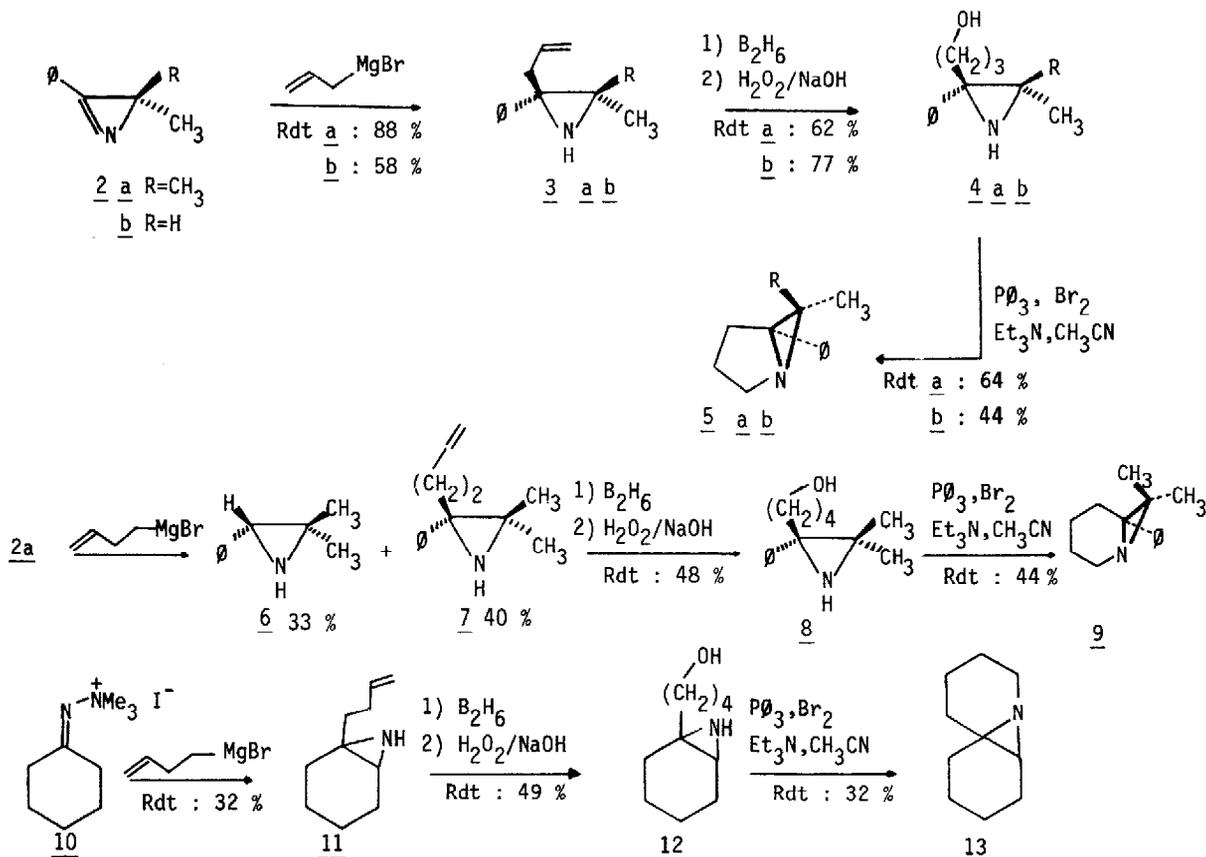
Masse : M^+ 173 (32 %) ; 172 (100 %) ; 104 (54 %) ; 103 (38 %). Rdt à partir de 2b : 20 %.

9 : RMN (CDCl₃, 100 MHz) = 0,80 (s, 3H) ; 1,33 (s, 3H) ; 1,38 à 1,78 (m, 4H) ; 1,88 à 2,06 (m, 2H) ; 2,45 à 2,73 (m, 1H) ; 3,25 à 3,51 (m, 1H) ; 7,23 (m, 5H arom.)

Masse : M⁺ 201 (25 %) ; 200 (100 %) ; 104 (20 %). Rdt à partir de 2a : 8,5 %.

13 : RMN (CDCl₃) = 0,70 à 2,85 (m, 16H) ; 3 à 3,50 (m, 1H)

Masse : M⁺ 151 (37%) ; 150 (41 %) ; 136 (92 %) ; 122 (100 %). Rdt à partir de 10 : 5 %.



Notes et Références

- A.L. LOGOTHETIS, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 749.
 - E. MERCK A.G. Brevet 1054088 - 1959
 - D.E. HORNING et J.M. MUCHOWSKI, Can. J. chem. 1974, 52, 1321
 - H. HEMETSBERGER et D. KNITELL, Monatsh Chem., 103, 205, 1972
 - N. WATARU et H. SOICHI, C.A., 1971, 75, 35796
 - D.C. BLACK et C. DAVIS, Chem. Comm., 1975, 417
- A. PADWA et Per H.J. CARLSEN, J. org. chem., 1976, 41, 180
 - A. PADWA, J. SMOLANOFF et A. TREMPER, J. org. chem., 1976, 41, 543 et réf. citées
- R. CHAABOUNI et A. LAURENT, Synthesis, 1975, 464
 - G. ALVERNHE, S. ARSENYIADIS, R. CHAABOUNI et A. LAURENT, Tetrahedron Letters, 1975, 355
- J.P. FREEMAN et J.P. MONDRON, Synthesis, 1974, 894

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat D.G.R.S.T. n° 75-7-0859.