

RÉACTION DE RÉFORMATSKY SUR UNE AZIRINE

PAR B. KRYCZKA* ET A. LAURENT**

* Institut de Chimie, UNIVERSITE DE LODZ, Narutowicza 68, 90136 LODZ (Pologne)

** Laboratoire de Chimie Organique, ERA CNRS 611, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France).

(Received in France 3 November 1976; received in UK for publication 23 November 1976)

De nombreux réactifs ont été additionnés sur la double liaison des Δ^1 azirines (1), cependant l'addition de réactif de Réformatsky n'a jamais été abordée. Or GILMAN (2), puis KAGAN (3) ont montré la possibilité d'addition de ce réactif sur la double liaison des bases de Schiff et la cyclisation ultérieure en azétidinone (schéma I).

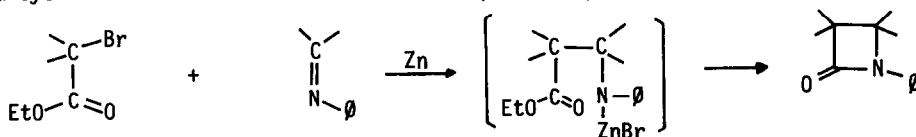


Schéma I

L'application de cette réaction à une azirine était donc susceptible de conduire à un intermédiaire du type 3 (schéma II) possédant à la fois un cycle azétidinone et un cycle aziridine. Nous rapportons ici nos premiers résultats (schéma II).

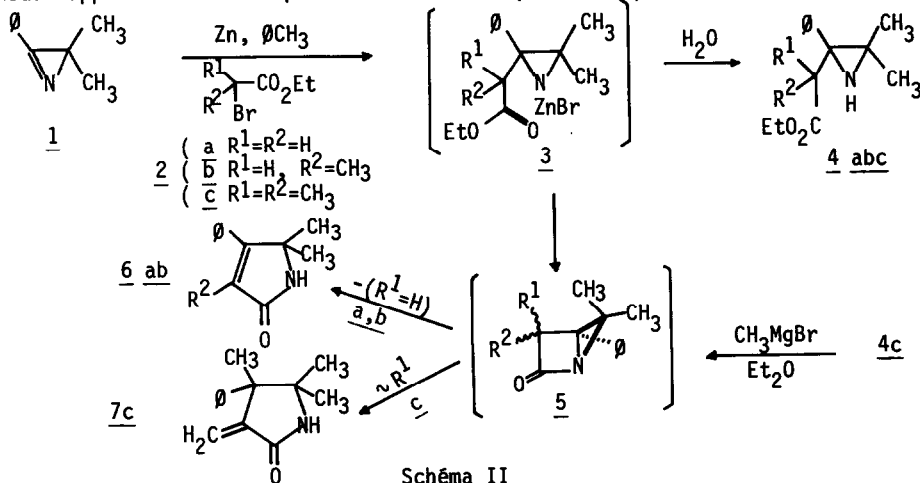


Schéma II

L'action du réactif de Réformatsky 2 sur la diméthyl-3,3 phényl-2 azirine 1 conduit à un mélange d'aziridine ester 4 et de pyrrolone 6ab ou 7c. La formation des pyrrolones 6 ou 7 résulte vraisemblablement de la cyclisation de 3 en 5, suivie de la rupture de la liaison carbone-azote commune aux deux hétérocycles. Il est connu que les réactifs de Grignard cyclisent

les β -aminoesters en azétidinones (4). L'action de CH_3MgBr sur 4c conduit exclusivement à la pyrrolone 7c (Rdt 95 %). Cela confirme la formation de 5 comme intermédiaire.

La réaction de Réformatsky est effectuée au reflux du toluène (2h). Le réactif (0,03 mole) est en excès par rapport à l'azirine (0,02 mole). Après hydrolyse, les produits sont isolés par chromatographie sur colonne de silice.

4 abc - IR : $\nu_{\text{NH}} = 3290$ et $\nu_{\text{C=O}} = \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$

4 a - (Rdt 22 %) - RMN (CCl_4) $\delta_{\text{ppm}} = 0,82$ (s, 3H) ; 0,98 (t, 3H, 7 Hz) ; 1,17 (NH) ; 1,27 (s, 3H) ; 2,60 (s, 2H) ; 3,83 (q, 2H, 7 Hz) ; 6,78 à 7,20 (m, 5H).

Masse M⁺ 233 (32,6 %), 160 (100 %) - Analyse : $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$.

4 b - (Rdt 56 %) un seul diastéréoisomère. RMN (CCl_4) $\delta_{\text{ppm}} = 0,82$ (s, 3H) ; 1,13 (t, 3H) ; 1,15 (d, 3H) ; 1,34 (s, 3H) ; 1,10 (NH) ; 2,48 (q, 1H) ; 3,88 (q, 2H) ; 6,96 (s, 5H).

Masse M⁺ 247 (28,7 %), 174 (100 %) - Analyse : $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$.

4 c - (Rdt 26 %) - RMN (CCl_4) $\delta_{\text{ppm}} = 0,80$ (s, 3H) ; 1,12 (s, 6H) ; 1,23 (t, 3H) ; 1,28 (s, 3H) ; 3,98 (q, 2H) ; 6,87 à 7,37 (m, 5H).

Masse M⁺ 261 (19 %) ; 188 (100 %).

6 a - (Rdt 22 %) ; F = 154° (EtP, Et₂O) - IR : $\nu_{\text{NH}} = 3190$ et $\nu_{\text{C=O}} = 1693 \text{ cm}^{-1}$

RMN $\delta_{\text{ppm}} = 1,59$ (s, 6H) ; 6,25 (s, 1H) ; 6,48 (s, 5H) ; 8,25 (s, 1H)

Masse M⁺ 187 (43 %), 172 (100 %) - Analyse : $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$.

6 b - (Rdt 9 %) ; F = 203° (EtP, ØH) - IR : $\nu_{\text{NH}} = 3180$ et $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$

RMN (CDCl_3) $\delta_{\text{ppm}} = 1,40$ (s, 6H) ; 1,74 (s, 3H) ; 7,08 à 7,40 (m, 5H)

Masse M⁺ 201 (61,9 %), 186 (100 %) - Analyse : $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$.

7 c - (Rdt 18 %) ; F = 167° (EtP, ØH) - IR : $\nu_{\text{NH}} = 3180$, $\nu_{\text{C=O}} = 1685$ et 1715 et $\nu_{\text{C=C}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$

RMN (CDCl_3) $\delta_{\text{ppm}} = 0,68$ (s, 3H) ; 1,20 (s, 3H) ; 1,61 (s, 3H) ; 4,23 (d, 1H, 2 Hz) ;

4,67 (d, 1H, 2 Hz) ; 7,08 à 7,60 (m, 5H)

Masse M⁺ 215 (100 %), 200 (41,2 %), 186 (6,4 %), 172 (41,2 %), 146 (62,5 %), 131 (26,9 %) - Analyse : $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$.

Références

- 1 - R.E. MOERCK et M.A. BATTISTE
Chem. Comm., (1974) 782 et réf. loc. citées.
- 2 - H. GILMAN et M. SPEETER
J. amer. chem. Soc., (1943), 65, 2255.
- 3 - J.L. LUCHE et H.B. KAGAN
Bull. Soc. chim., (1971), 2260.
- 4 - J.C. SHEEHAN et E.J. COREY
Org. React., (1957), 9, 388.