

COMPORTEMENT D'UNE AZIRIDINE SUBSTITUEE PAR DEUX GROUPEMENTS ESTERS GEMINES
EN PRESENCE DE PERCHLORATE DE LITHIUM ;
ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DU COMPLEXE OBTENU.

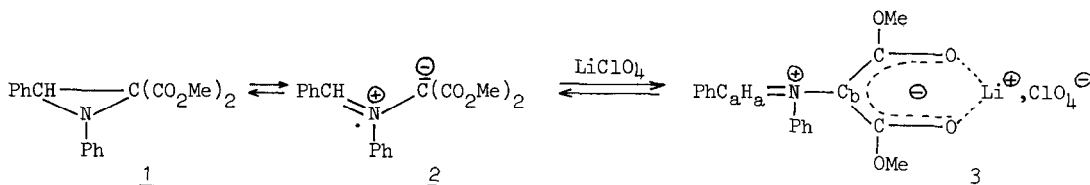
Michel VAULTIER et Robert CARRIE¹ x

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, ERA 389, laboratoire n° 3,
Université de Rennes, BP 25 A, 35042 Rennes, FRANCE.

(Received in France 2 January 1977; received in UK for publication 13 February 1978)

Nous avons précédemment montré que la réactivité des ylures d'azométhine vis à vis de certains agents nucléophiles est considérablement augmentée en présence d'agents protoniques. La formation de sels d'iminium transitoires est responsable de cette activation électrophile⁽¹⁾. L'objet de la présente note est la mise en évidence d'un nouveau mode d'activation électrophile d'ylures d'azométhine gem-disubstitués par deux groupements esters.

En présence de perchlorate de lithium anhydre, l'ylure 2 en équilibre avec l'aziridine 1 à la température ambiante conduit au complexe stable 3 dont nous avons cherché à évaluer la réactivité et l'intérêt en étudiant quelques propriétés.

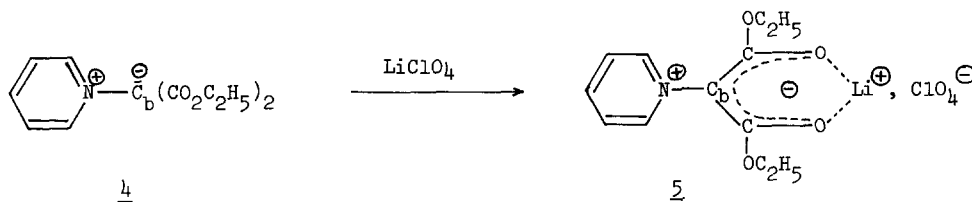


1 - OBTENTION ET STRUCTURE DU COMPLEXE 3

L'addition d'un équivalent de LiClO₄ anhydre à une solution d'aziridine 1 dans l'acétonitrile conduit à la formation pratiquement quantitative du complexe 3 (solution rouge très foncé). Le même type de réaction est observé avec Mg(ClO₄)₂. Il est possible d'obtenir ces complexes dans d'autres solvants (diméthoxy-1,2 éthane, éther, benzène). Les caractéristiques de RMN ¹H et ¹³C de 3 sont les suivantes :

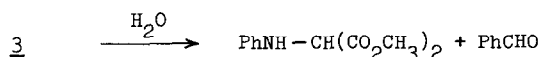
RMN (CD₃CN) ¹H δ : 9,00 (s, H_a) ; 3,45 (s, 2CH₃ équivalents) OMe
¹³C δ : 170,5 (C_a) ; ¹J¹³C_aH_a = 176,2 Hz ; 166,7 (C=O) ; 91,1 (C_b).

D'une part δH_a, δC_a et ¹J¹³C_aH_a sont compatibles avec un motif iminium⁽²⁾ et d'autre part δC_b = 91,1 ppm est comparable aux valeurs trouvées dans les énolates⁽³⁾.



δ_{C_b} de 4 et 5 sont respectivement de 69,4 et 96,0 ppm. La complexation par le cation lithium déblindé le carbone b de 26,6 ppm, mettant en évidence la diminution de la densité de charge induite par la complexation. Les carbones b de 3 et 5 ont des déplacements chimiques comparables.

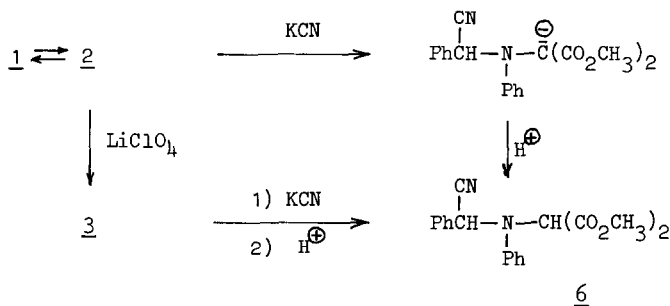
L'hydrolyse du complexe 3 conduit à la formation instantanée et exclusive d'aldéhyde benzoïque et d'anilinomalonate de méthyle :



2 - ETUDE DE QUELQUES REACTIONS DU COMPLEXE 3

2-1 Réaction avec le cyanure de potassium

A la température ambiante, dans le diméthoxy-1,2 éthane (DME), KCN réagit sur 2, en équilibre avec 1 et conduit, après protonation, à l'amine 6 ⁽⁴⁾ (Rdt 80 % pour 24 h de réaction). Dans les mêmes conditions, le complexe 3 donne quantitativement 6 au bout de 7 h.

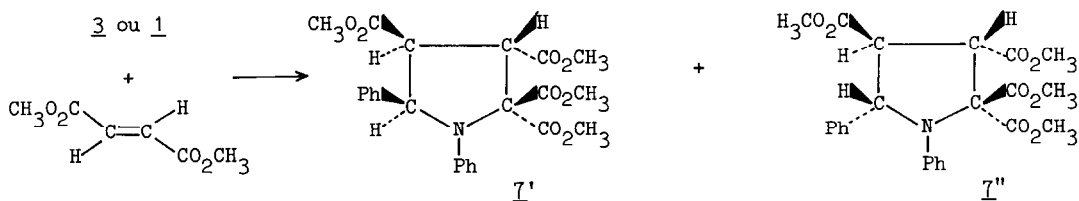


La plus grande réactivité du complexe 3 comparativement à celle de l'ylure 2, en équilibre avec 1, peut s'expliquer de la manière suivante :

- l'électrophilie du complexe 3 est supérieure à celle de l'ylure 2.
- la concentration de 3 est importante comparée à celle de 2 qui reste très faible.

2-2 Réaction avec le fumarate de méthyle

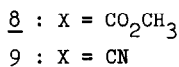
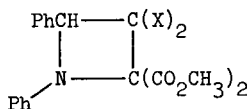
Dans les mêmes conditions (ébullition du DME pendant 24 h) 3 et 1 (en équilibre avec 2) réagissent avec le fumarate de méthyle pour donner le même mélange des pyrrolidines 7' (60 %) et 7'' (40 %) ⁽⁵⁾ avec respectivement 90 et 60 % de rendement.



L'identité du rapport 7'/7'' semble indiquer que l'espèce réactante est l'ylure d'azométhine 2 dans les deux cas et confirme l'existence d'un équilibre entre 3 et 2 d'une part et 1 et 2 d'autre part. Lorsqu'on utilise le complexe 3, la concentration en aziridine (et donc celle de l'ylure d'azométhine) est faible et la cycloaddition se trouve ralentie.

2-3 Réaction avec les carbanions de l' α -bromomalonate de méthyle et de l' α -bromomalonitrile.

A la température ambiante, le carbanion du bromomalonate de méthyle s'additionne sur 2 en équilibre avec 1 et donne l'azétidine 8, F = 182°, Rdt = 73 %. Cette réaction est identique à celle des ylures de soufre ⁽⁶⁾.



Le carbanion du bromomalonitrile n'est stable qu'à basse température (-80°). Dans ces conditions, l'équilibre entre l'ylure d'azométhine 2 et l'aziridine 1 n'existe pas et aucune réaction n'est observée. Cependant, l'azétidine 9 (F = 160-1°, Rdt = 71 %) est obtenue si l'on fait réagir à -80° le complexe 3, préparé à la température ambiante, avec le bromomalonitrile lithié.

Les caractéristiques spectroscopiques des composés 8 et 9 sont en accord avec les structures proposées ⁽⁷⁾.

CONCLUSION

Le complexe 3 est stable à basse température dans des conditions où l'ylure d'azométhine n'existe pas. Son utilisation permet ainsi des synthèses avec des agents nucléophiles peu réactifs ou thermiquement peu stables.

L'utilisation de complexes de ce type à la synthèse de divers composés hétérocycliques est actuellement poursuivie au laboratoire.

Références

- 1 - M. VAULTIER et R. CARRIÉ, *Tetrahedron*, 1976, p. 2525 et références citées.
- 2 - H. BOHME et H.G. VIEHE, Iminium salts in organic chemistry, *Advances in organic chemistry*, vol. 9, tome 1, John Wiley and Sons, 1976, p. 25 et suivantes.
- 3 - H.O. HOUSE, A.V. PRABHU et W.V. PHILLIPPS, *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 1209.
- 4 - M. VAULTIER, R. DANION-BOUGOT, D. DANION, J. HAMELIN et R. CARRIÉ, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2883.
- 5 - F. TEXIER et R. CARRIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 2373.
- 6 - M. VAULTIER, R. DANION-BOUGOT, D. DANION, J. HAMELIN et R. CARRIÉ, *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 2990.
- 7 - 8, RMN (C_6D_6) δ : 6,21 (s, 1H) ; 3,68 (s, 3H) ; 3,53 (s, 3H) ; 3,17 (s, 3H) ; 2,85 (s, 3H).
- 9, RMN ($CDCl_3$) δ : 5,87 (s, 1H) ; 4,07 (s, 3H) ; 3,76 (s, 3H).