

INVERSION DE L'AZOTE DANS LES AZIRIDINES NON SUBSTITUEES.UTILISATION DE CE PHENOMENE POUR LA MISE EN EVIDENCE DE L'EXTRACTION DE L'EAU DE LA PHASE ORGANIQUE AU COURS D'UN PROCESSUS DE TRANSFERT DE PHASE

A. LOPEZ, M.T. MAURETTE, R. MARTINO et A. LATTES⁺
Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, ERA au CNRS n° 264,
Université Paul Sabatier - 31077 TOULOUSE CEDEX

(Received in France 25 March 1978; received in UK for publication 13 April 1978)

Depuis plusieurs années, nous avons étudié l'inversion de l'azote dans les aziridines N-non substituées, soit au niveau des invertomères, par spectrométrie infrarouge (1) soit en tant que phénomène dynamique, par RMN (2). Nos observations et celles d'autres auteurs (3) montrent que par cette dernière méthode, le phénomène ne peut être suivi qu'à condition d'opérer en solution parfaitement anhydre : des traces d'eau suffisant à favoriser le phénomène d'échange protonique du NH et à masquer l'inéquivalence des protons du cycle due à l'inversion lente de l'azote. Ainsi sans aucune précaution, les protons CH₂ du cycle de l'aziridine elle-même montrent, en RMN un singulet (fig. I). L'apparition d'une inéquivalence est la preuve que la solution d'aziridine contient très peu d'eau et l'évolution de cette inéquivalence permet de suivre l'état de siccité du milieu (fig. I).

L'inversion de l'azote dans les aziridines N-non substituées peut donc être utilisée comme une sonde pour mesurer cet état.

Cette propriété nous a permis de faire une observation intéressante quant aux milieux organiques dans lesquels s'effectuent les réactions de transfert de phase. Par cette dernière méthode, nous avons pu réaliser, avec de bons rendements, la N-alkylation d'aziridines N-non substituées en utilisant le chlorure de benzyltriéthylammonium comme agent de transfert (4). Tout au long de l'étude par RMN de l'avancement des réactions en fonction du temps, et quel que soit le solvant organique utilisé (CH₂Cl₂, C₆H₆ ou sans), la phase organique reste suffisamment anhydre, malgré le contact permanent avec la solution aqueuse de soude.

Cette propriété est caractéristique car, à chaque prélèvement, nous observons sur le spectre de RMN à 60 MHz, à la température de la sonde (39°C) et sans prendre aucune précaution, les deux invertomères de l'aziridine N-non substituée qui n'a pas encore réagi (fig. 1.3). Ceci est d'autant plus étonnant que l'on connaît comme on l'a rappelé plus haut, la sensibilité de l'hydrogène relié à l'azote aux échanges avec les hydrogènes mobiles du milieu apportés par des traces d'eau.

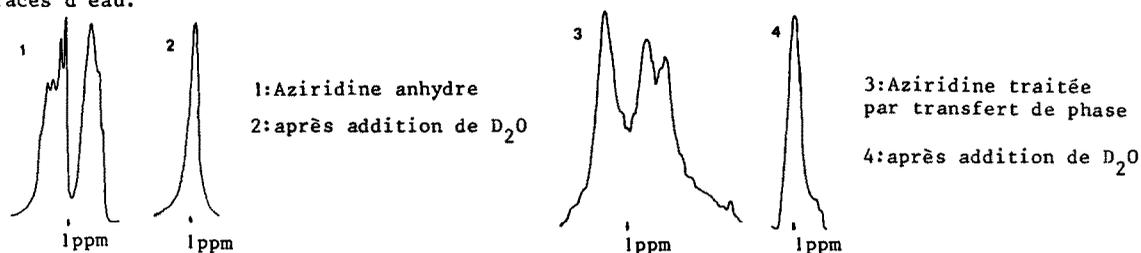


FIGURE I : Spectres de R.M.N. des protons méthylènes de l'aziridine dans le benzène
2013

Pour élucider ce phénomène, nous avons essayé de caractériser les facteurs responsables d'un tel séchage de la phase organique. La présence simultanée du sel (TEBA) et de la solution concentrée de soude semble indispensable bien qu'en présence du sel anhydre seul nous ayons réussi à sécher l'aziridine elle-même mais beaucoup plus difficilement.

L'expérience suivante est à cet égard concluante. Le sel obtenu par évaporation de l'eau dans laquelle il était en solution, n'arrive pas à sécher une solution d'aziridine dans le benzène. Par contre quand on ajoute à cette même solution hétérogène quelques millilitres d'une solution de soude concentrée et que l'on agite quelques heures, on constate que l'aziridine donne en RMN un spectre complexe correspondant au mélange des deux invertomères. Nous pensons que la mise en évidence, de ce phénomène permet de dire qu'au cours des N-alkylations des aziridines par catalyse de transfert de phase, la phase organique est anhydre. Le mécanisme par lequel le milieu organique est déshydraté peut sans doute s'expliquer à partir des dernières hypothèses concernant le transfert de phase :

- le sel quaternaire est essentiellement sous forme de chlorure et non d'hydroxyde dans la phase organique (5),
- le transfert de l'anion peut avoir lieu sans transfert concomitant du cation organique (6),
- un certain nombre de molécules d'eau accompagnent les anions (7),
- le schéma réactionnel proposé par E.V. DEHMLow (8) montre que globalement, un anion halogénure est transféré de la phase organique à la phase aqueuse. L'anion étant solvaté de façon spécifique par de l'eau (3 à 4 molécules par Cl^-) cela se traduit par une extraction de l'eau de la phase organique.

Or, successivement, plusieurs auteurs viennent de faire quelques observations montrant la présence d'eau dans la phase organique au cours de ces processus. MONTANARI et coll. (7) et E. d'INCAN (9) expliquent ainsi la diminution des vitesses de réactions d'échanges d'anions ou le degré de réversibilité élevé de la réaction de HORNER-EMMONS.

Ces observations ne sont pas incompatibles avec nos résultats, les réactions choisies étant soit plus rapides que l'enlèvement de l'eau, soit telles qu'il y a équilibre entre le transfert des anions dans les deux sens.

Nos travaux montrent qu'en choisissant convenablement le catalyseur, il est possible d'opérer dans une phase organique exempte d'eau et cela malgré le contact permanent avec la solution aqueuse de soude.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- R.MATHIS, R.MARTINO et A.LATTES, Spectrochim. Acta, 30A, 714 (1974)
- 2- R.MARTINO, A.LOPEZ et A.LATTES, Org. Magn. Reson., 8, 222 (1976)
- 3- a) T.J. BARDOS, C. SZANTAY, C.K. NEVADA, J. Am. Chem. Soc., 87, 5796 (1965); b) N. NAKANISHI, O. YAMAMOTO Tetrahedron, 30, 2115, (1974); c) R. E. CARTER, T. DRAKENBERG, N. A. BERGMAN, J. Am. Chem. Soc., 97, 6990 (1975)
- 4- M. T. MAURETTE, A. LOPEZ, R. MARTINO et A. LATTES, C. R. Acad. Sci., 282, (C), 599, (1976)
- 5- E. V. DEHMLow, M. SLOPIANKA et J. HEIDER, Tetrahedron Letters, 2361 (1977)
- 6- D. LANDINI, A. MAIA et F. MONTANARI, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 112, (1977)
- 7- D. LANDINI, A. MAIA, F. MONTANARI et F. M. PIRISI, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 950, (1975)
- 8- E. V. DEHMLow, Angew. Chem., Ed. Engl., 16, 493 (1977)
- 9- E. d'INCAN, Tetrahedron, 33, 951 (1977)