

REDUCTION STEREOSPECIFIQUE DE COMPLEXES AZIRIDINYL-CETONES-BROMURE DE ZINC

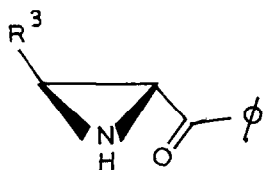
R. BARTNIK^X, S. LESNIAK^X et A. LAURENT^{XX}

^XUNIVERSITE de LODZ, Institut de Chimie, Narutowicza 68 Lodz POLOGNE

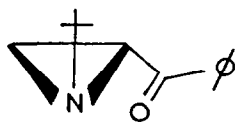
^{XX}UNIVERSITE LYON I. Laboratoire de Chimie Organique, 43 Bd du 11 Novembre 1918- 69622 VILLEURBANNE Cédex FRANCE.

Abstract : Specific reduction of ketoaziridine is obtained by NaBH₄ in protic solvent. The ketoaziridine must be previously complexed by ZnBr₂. Crystal structure determination shows that the complex is formed by two molecules of ketoaziridine and that no complexation between the nitrogen and the ketogroup is possible.

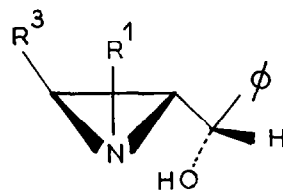
L'étude des réductions stéréosélectives d'aziridinyl-cétones a fait l'objet de nombreux travaux (1,2). Pour expliquer la très forte stéréosélectivité obtenue lors de la réduction par l'aluminohydrure de lithium des aziridines tertiaires, PIERRE et coll ont proposé comme modèle réactionnel un chélate cyclique dont la formation serait à l'origine de la sélectivité. Cependant cette sélectivité est faible avec les aziridines secondaires. Par exemple, PIERRE a montré que l'aziridinyl-cétone 1 traitée par LiAlH₄ conduit à un mélange d'aziridine alcool formé de 80 % d'isomère érythro 4 et 20 % d'isomère thréo. En traitant l'aziridine secondaire 2, nous avons obtenu la même sélectivité en milieu aprotique (LiAlH₄, Et₂O) ou protique (NaBH₄, MeOH) : 70 à 80% d'isomère érythro. Enfin dans les solvants protiques, où la formation d'un chélate est plus difficile, on peut avoir un renversement de la sélectivité ; c'est ainsi qu'à partir de l'aziridine tertiaire 3, traitée par le borohydrure de sodium dans le méthanol, il se forme seulement 30 % d'isomère érythro(1). L'objet de cette note est de proposer une synthèse stéréospécifique des isomères érythro 4,5,6.



1 R³ = φ
2 R³ = H



3 trans



Erythro

4 R¹ = H, R³ = φ
5 R¹ = H, R³ = H
6 R¹ = tBu, R³ = H

RESULTATS : L'action du bromure de zinc sur les aziridines 1,2,3 en solution dans le méthanol, conduit à des complexes stables, cristallisés, formés de deux molécules d'aziridine et d'une molécule de bromure de zinc. La réduction par le borohydrure de sodium de ces trois complexes en suspension dans le méthanol, conduit à la formation stéréospécifique et quantitative d'un seul alcool, le diastéréoisomère érythro (que le complexe soit formé et réduit in situ, ou préalablement isolé et purifié ne modifie pas le résultat ; de même une variation de température de 0° à 65° n'a pas d'influence). De façon à connaître la géométrie exacte de ces complexes, nous avons déterminé la structure par rayons X, de celui obtenu à partir de 2 (Schéma I). Dans le cristal, l'atome de zinc est coordonné seulement aux atomes d'azote des deux molécules d'aziridines énantiomères ; l'oxygène et le zinc sont en configuration trans (3). La spécificité observée, ne peut donc pas dans ce cas s'interpréter à l'aide d'un modèle cyclique. La poursuite de cette étude devrait nous per-

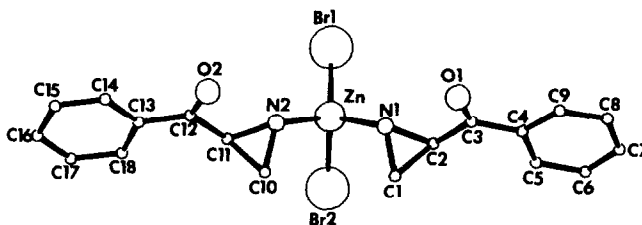


Schéma I

mettre, non seulement de clarifier le rôle du bromure de zinc dans cette réaction, mais aussi de réaliser des réductions spécifiques d' amino cétones.

RESULTATS EXPERIMENTAUX Formation de complexes avec Zn Br₂ - A une solution de ZnBr₂ (20 mmoles) dans le méthanol (8 ml) on ajoute 20 mmoles d'aziridines dans 2 ml de méthanol. On laisse au repos pendant 24 heures. Les cristaux sont filtrés et lavés au méthanol. Complexes formés : - à partir de 1 : Rdt 51 % F=164-165°C - à partir de 2 : Rdt 57 % F=169-170°C - à partir de 3 : Rdt 76 % F=230-231°C. Les analyses centesimales de ces trois complexes sont respectivement conformes aux formules brutes C₃₀H₂₆O₂N₂Br₂Zn, C₁₈H₁₈O₂N₂Br₂Zn, C₂₆H₃₄O₂N₂Br₂Zn.

La réduction de ces complexes (20 mmoles) est effectuée par 20 mmoles de NaBH₄ dans 20 ml de méthanol. Addition lente du Na BH₄. Durée de la réaction 1h. 5 érythro : F=67-8°C (benzène éther de pétrole). IR ν_{OH}=3 400 cm⁻¹ ν_{NH}=3240cm⁻¹ RMN¹(CDCl₃, TMS) 1,55 (1H,d,J=5,5)-1,7 (1H,d,J=3,5)-2,1(1Hm)-2,9(OH,NH)-4,5(1H,d,J=3,8)-7,3(5H). Masse (70ev) : M⁺ 149(4,1%)-130(100 %). 4 et 6 sont décrits dans (1) et (2).

La configuration érythro de 5 a été déterminée après cyclisation en oxa-2 oxoiso-thiazolidine par le chlorure de thionyle (4). Ni son spectre de RMN, ni une étude de l'effet Overhauser n'ayant permis une attribution non ambiguë de sa configuration, nous en avons ré-alisé la détermination par radiocristallographie (5).

REFERENCES

1. J.L Pierre, H. Handel et P. Baret tetrahedron 30, 3213 (1974).
2. P. Baret, M. Bourgeois, C. Gey et J.L Pierre Tetrahedron 35, 189, (1979).
3. R. Faure, H. Loiseleur, R. Bartnik, S. Lesniak et A. Laurent Cryst. Struct. Comm. (1981) 10, 515
4. R. Bartnik, Y. Diab et A. Laurent Tetrahedron 33, 1279 (1977).
5. R. Faure, H. Loiseleur, R. Bartnik, S. Lesniak et A. Laurent Cryst. Struct. Comm. sous presse