

SYNTHÈSE D'AZA-1 BICYCLOBUTANES TRI OU TETRASUBSTITUÉS
 A SUBSTITUANT VINYLIQUE

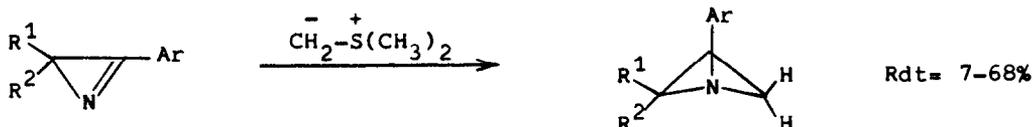
Bernard MAUZÉ

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique,
 Université de Poitiers, 86022 POITIERS, France.

Summary: Aza-1 bicyclobutanes **1** are readily prepared by reaction of azirines with gem-chloro(alkyl)allyllithium reagents.

Les aza-1 bicyclobutanes sont en général des composés difficiles à préparer et les méthodes de synthèse préconisées jusqu'à maintenant sont les suivantes:

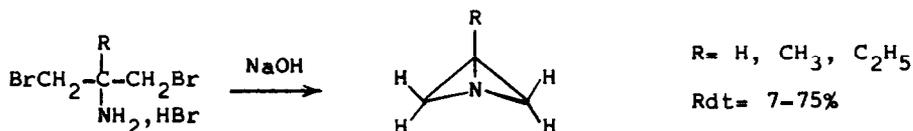
1) Addition de l'ylure de triméthylsulfonium sur une azirine (1-4):



Ar = C₆H₅, pCF₃-C₆H₄, pCH₃-CO-C₆H₄

R¹, R² = H, CH₃

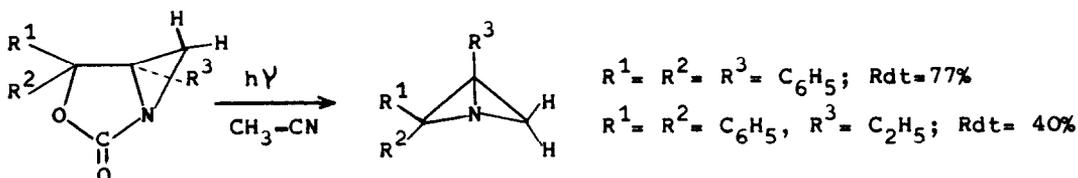
2) Cyclisation du bromhydrate d'une amine primaire α,α'-dibromée (5):



R = H, CH₃, C₂H₅

Rdt = 7-75%

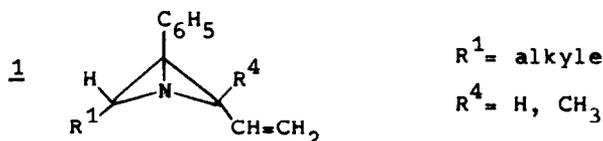
3) Elimination photochimique d'une molécule de dioxyde de carbone à partir d'un carbamate d'aziridine (6):



R¹ = R² = R³ = C₆H₅; Rdt = 77%

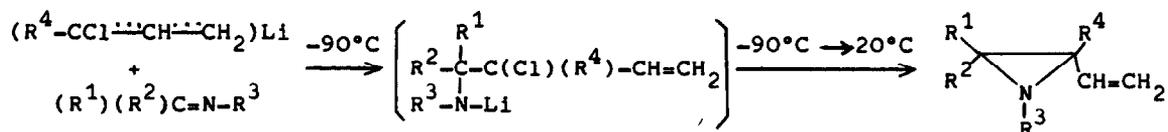
R¹ = R² = C₆H₅, R³ = C₂H₅; Rdt = 40%

Aucune de ces méthodes n'a permis jusqu'à maintenant de préparer des aza-1 bicyclobutanes tri- ou tétrasubstitués à substituant vinylique de type **1**:

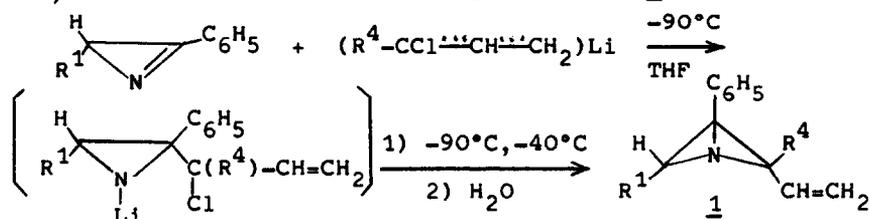


Nous décrivons ici une méthode simple permettant de préparer facilement de tels dérivés.

Il a déjà été montré que les organolithiens allyliques chlorés de type (R⁴-CCl-CH-CH₂)Li (R⁴ = H, CH₃) sont préparés aisément au sein du THF (7-10) et qu'ils réagissent facilement avec les aldimines et les cétimines (8) pour conduire à des aziridines N-substituées:



Nous avons constaté que ces lithiens fonctionnels réagissent également avec les azirines (11), pour conduire aux aza-1 bicyclobutanes 1:



1a R¹ = CH₃, R⁴ = CH₃, Rdt: 35% Eb= 72°C/0,1 torr

1b R¹ = C₂H₅, R⁴ = CH₃, Rdt: 46% Eb= 78°C/0,2 torr

1c R¹ = nC₃H₇, R⁴ = CH₃, Rdt: 41% Eb= 82°C/0,1 torr

1d R¹ = CH₃, R⁴ = H, Rdt: 10% Eb= 80°C/0,05 torr; dans ce dernier cas, il se forme aussi l'aziridine résultant de l'attaque de l'azirine par le pôle primaire du lithien allylique chloré.

Tous les produits obtenus ont des caractéristiques IR et ¹H RMN en accord avec leur structure (12) et l'étude de leur configuration est en cours.

Nous poursuivons cette étude afin de généraliser cette méthode de synthèse, en particulier pour obtenir des aza-1 bicyclobutanes pentasubstitués à substituant vinylique.

Références et Notes

- (1) A.G.HORTMANN et D.A.ROBERTSON, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5974.
- (2) A.G.HORTMANN et D.A.ROBERTSON, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 2758.
- (3) A.G.HORTMANN et J.KOO, J. Org. Chem., 1974, 39, 3781.
- (4) D.J.ANDERSON et A.HASSNER, Synthesis, 1975, p.483.
- (5) W.FUNKE, Angew. Chem. Int. Ed., 1969, 8, 70.
- (6) R.BARTNIK, Z.CEBULSKA et A.LAURENT, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 4197.
- (7) B.MAUZE, J. Organomet. Chem., 1979, 170, 265.
- (8) B. MAUZE, J. Organomet. Chem., 1980, 202, 233.
- A.DOUCOURE, Thèse de 3ème Cycle, Poitiers, juillet 1982.
- (9) B.MAUZE, A.DOUCOURE et L.MIGINIAC, J. Organomet. Chem., 1981, 215, 1.
- (10) B.MAUZE, A.DOUCOURE et L.MIGINIAC, J. Organomet. Chem., 1982, 236, 139.
- (11) Les azirines sont préparées selon V.NAIR, J. Org. Chem., 1968, 33, 2121.

(12) IR (cm⁻¹) pour tous les dérivés 1: 3080m, 1640m, 990F, 925F (CH=CH₂); 1605m, 1500m (C₆H₅).

1a: RMN (CCl₄, δppm): 0,95(d, 3, CH₃); 1,05(s, 3, CH₃); 2,50(q, 1, CH); 5,00-5,40 (m, 2, CH₂); 5,55-6,05(dd, 1, CH=); 7,05-7,60(m, 5, C₆H₅).

1b: RMN (CCl₄, δppm): 0,80(t, 3, CH₃); 1,05(s, 3, CH₃); 1,10-1,60(m, 2, CH₂); 2,35(t, 1, CH); 5-5,4(m, 2, CH₂); 5,55-6,05(dd, 1, CH=); 7,1-7,6(m, 5, C₆H₅).

1c: RMN (CCl₄, δppm): 0,80(t, 3, CH₃); 1,05(s, 3, CH₃); 1,10-1,65(m, 5, (CH₂)₂CH); 2,35(t, 1, CH); 5,05-5,4(m, 2, CH₂); 5,55-6,05(dd, 1, CH=); 7,1-7,6(m, 5, C₆H₅).

1d: RMN (CCl₄, δppm): 0,95(d, 3, CH₃); 1,60(q, 1, CH-CH₃); 2,05(d, 1, CH-C=); 4,80-5,80(m, 3, CH=CH₂); 7,05-7,45(m, 5, C₆H₅).

CH₃-CH-NH-C(C₆H₅)-CH₂-CH=CHCl: Eb= 97°C/0,05 torr; IR (cm⁻¹): 3150f(NH); 1630m(CH=CHCl); 1600m et 1495m(C₆H₅).

RMN (CCl₄, δppm): 0,65(s, 1, NH); 0,75(d, 3, CH₃); 2,15(q, 1, CH); 2,10-3,20 (m, 2, CH₂); 5,40-6,10(m, 2, CH=CH); 7,0-7,45(m, 5, C₆H₅).