

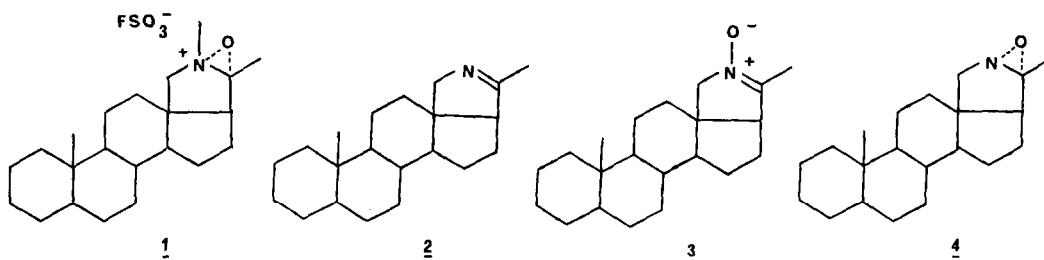
ACTION DES SULFONYLOXAZIRIDINES SUR UNE IMINE. OBTENTION D'UNE NITRONE
PAR TRANSFERT REGIOSELECTIF DE L'OXYGENE SUR L'AZOTE

Pierre Milliet et Xavier Lusinchi

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Abstract : A pyrrolinic imine has been found to react concurrently with the nitrogen or the oxygen of a N-sulfonyl oxaziridine leading to a N-sulfonyl diaziridine and a nitronne respectively. By contrast an oxaziridine is obtained with a peracid. A possible relation between the regioselectivity of the oxygen transfer and the nature of the reagent is outlined.

D'une façon générale une imine réagit avec une fonction hydroperoxydique, eau oxygénée ou peracide, pour conduire à une oxaziridine (1). Un transfert d'oxygène sur l'azote conduisant à une nitronne n'est observé qu'avec certaines imines désactivées par conjugaison (2) ou encombrées sur les deux faces de la double liaison (3). Au cours d'une étude concernant un sel d'oxaziridinium 1 dérivé d'une pyrrolidine stéroïdique 1 il a été constaté que ce sel réagit avec l'imine stéroïdique 2 pour conduire avec un bon rendement à la nitronne 3, alors que l'action d'un peracide conduit quantitativement à l'oxaziridine 4 (4).



Ces résultats font donc apparaître que la régiosélectivité d'un transfert d'oxygène peut dépendre du réactif utilisé. Cette différence est significative quant à la nature de ce transfert et de ce point de vue l'étude de l'oxydation de la fonction imine n'a pratiquement pas été examinée.

Il ne semble pas que d'autres réactifs susceptibles de réagir avec une imine comme le fait un sel d'oxaziridinium aient été signalés. Il est à remarquer qu'une oxaziridine elle-même n'est pas un agent de transfert d'oxygène, bien que cette hypothèse ait été plusieurs fois envisagée (1a, 5). En présence d'un nucléophile une oxaziridine soit se réarrange en imino-carbinol (6), soit réagit par son azote (7). Les propriétés d'un sel d'oxaziridinium paraissent donc liées à la présence de l'azote positif qui donne à l'oxygène un caractère électrophile. F.A. Davis et coll. ont montré qu'un groupe partant fixé sur l'azote d'une oxaziridine augmentait également l'électrophilie de l'oxygène et qu'une



Schéma 2

ou l'autre de ces mécanismes. De ce point de vue une sulfonyloxaziridine réagirait sélectivement sur le doublet de l'azote d'une imine parce qu'elle serait plus agent de transfert d'oxygène électrophile qu'agent de transfert d'oxène. C'est en fait un réactif époxydant nettement moins actif qu'un peracide (10). Cependant il faut noter que jusqu'à présent un transfert direct d'oxygène sur la double liaison d'une imine n'a pas encore été décrit. Après une certaine controverse (17, 18a), il a été en effet établi qu'un peracide conduit à une oxaziridine par une réaction en deux étapes dont la première correspond à une addition du peracide sur l'imine (17) (schéma 3). La question de la possibilité d'un

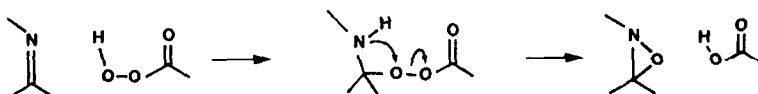


Schéma 3

d'un transfert d'oxène sur une imine reste donc posée et il reste difficile, avec les données actuellement disponibles, de déterminer dans quelle mesure la régiosélectivité observée est fonction de la nature du réactif oxygénant ou du substrat iminique.

Du point de vue préparatif une réaction permettant de passer dans de bonnes conditions d'une imine à une nitronne reste à mettre au point. Ni une sulfonyloxaziridine en raison de sa réactivité non univoque, ni un sel d'oxaziridinium, en raison de son instabilité, n'apparaissent comme des réactifs de choix.

Remerciements : Nous remercions le Professeur D.H.R. Barton pour tout l'intérêt qu'il a montré pour ce travail.

Bibliographie

- 1 a) W.D. Emmons, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 5739. b) H. Krimm, Ber., 1958, 91, 1057.
- 2 a) B. Singh, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 3893. b) S. Takahashi et H. Kano, Chem. Pharm. Bull., 1969, 17, 1598.
- 3 G. Roblot, G. Lukacs et X. Lusinchi, Tetrahedron Letters, 1972, p. 505.
- 4 P. Milliet, A. Picot et X. Lusinchi, Tetrahedron, 1981, 37, 4201.

- 5 a) H.W. Orf et D. Dolphin, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., 1974, 71, 2646.
b) W. H. Rastetter, J.R. Gadek, J.P. Tane et J.W. Frost, J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 2228. c) D. Vargo et M.S. Jorns, J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 7623.
- 6 W.H. Rastetter et J.W. Frost, Tetrahedron Letters, 1979, p. 3353.
- 7 Y. Hata et M. Watanabe, J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 6671.
- 8 a) F.A. Davis, R. Jenkins Jr. et S.G. Yocklovich, Tetrahedron Letters, 1978, p. 5171. b) F.A. Davis, R. Jenkins Jr., S.Q.A. Rizvi et T.W. Panunto, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1979, p. 600.
- 9 F.A. Davis, P.A. Mancinelli, K. Balassibraminian et U.K. Nadir, J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 1044.
- 10 F.A. Davis, N.F. Abdul-Malik, J.B. Awad et M.E. Harakal, Tetrahedron Letters, 1981, 22, 917.
- 11 Identifié à un échantillon de référence préparé selon P. Milliet et X. Lusinchi, Tetrahedron, 1974, 30, 2825.
- 12 F 195-196°, $[\alpha]_D + 95^\circ,5$ (c = 1,6). Analyse pour $C_{27}H_{37}N_3O_4S$ = 449,67, tr % (calc %) : C 64,65 (64,90), H 7,46 (7,76), N 8,42 (8,41). SM : 499 (M^+), 313 (pic de base). IR : 1270, 1140, 1080 cm^{-1} . RMN 1H ($CDCl_3$, TMS) 0,69 s (Me 19) ; 1,93 s (Me 21) ; 3,69 s large (CH_2 18) ; 8,22 et 8,12 2d J = 8 (H aromatiques).
- 13 F 189° $[\alpha]_D + 96^\circ$ (c = 0,9). Analyse pour $C_{28}H_{40}N_2O_2S$ = 468,70, tr % (calc %) : C 71,60 (71,75), H 8,55 (8,60), N 6,0 (5,98). IR : 1260, 1130, 1080 cm^{-1} . RMN 1H ($CDCl_3$, TMS) : 0,70 s (Me 19) ; 2,09 s (Me 21) ; 2,44 s (Me du tosylo) ; 3,83 s large (CH_2 18), 7,32 et 7,72 2d (J = 8) (H aromatiques).
- 14 L'imine 2 en solution dans le chlorure de méthylène est agitée en présence d'une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium. La sulfonyloxaziridine est ajoutée progressivement et l'isolement est effectué après 18 h.
- 15 F.A. Davis, J. Lamendola Jr., U. Nadir, E.W. Kluger, T.C. Sedergran, T.W. Panunto, R. Billmers, R. Jenkins Jr., I.J. Turchi, W.H. Watson, J.S. Chen et M. Kimura, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 2.000.
- 16 G.A. Hamilton. Molecular Mechanism of Oxygen Activation, O. Hayaishi, Ed., Academic Press, 1974, p. 415.
- 17 V. Madan et L.B. Clapp, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 6078 et 1970, 92, 4902.
- 18 a) Y. Ogata et Y. Sawaki, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 4687 et 4692. b) M. Bucciarelli, A. Forni, I. Moretti et G. Torre, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 1339. c) A. Azman, J. Koller et B. Plesnicar, J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 1107. d) G.P. Johnson et B.A. Marples, Tetrahedron Letters, 1984, 25, 3359.