

REACTION D'UNE AZIRIDINE, YLURE D'AZOMETHINE POTENTIEL AVEC DES NUCLEOPHILES AMBIVALENTS: FORMATION D'IMIDAZOLIDONES, THIO- ET SELENOIMIDAZOLIDONES AVEC LES CYANATE, THIOCYANATE ET SELENOCYANATE DE POTASSIUM. REACTION DE CES HETEROCYCLES AVEC LES DIAZOALCANES

M. VAULTIER et R. CARRIÉ*

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, ERA 389, Université de Rennes, B.P. 25A, 35031 Rennes
Cédex, France

(Received in France 3 March 1976; Received in the UK for publication 25 May 1976)

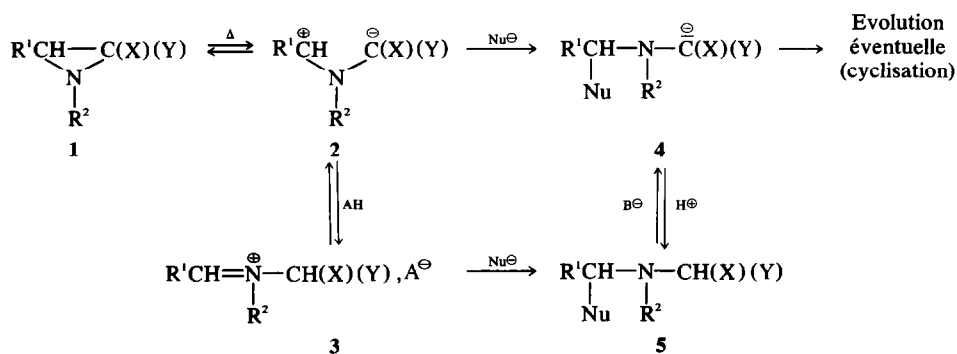
Résumé—La réaction d'une aziridine, ylure d'azométhine potentiel, avec les cyanate, thiocyanate et sélénocyanate de potassium, en présence ou non d'acide protonique, conduit à des imidazolidones, thio- et sélénoimidazolidones. Les mécanismes réactionnels sont discutés. L'alcoylation des hétérocycles obtenus par les diazométhane et éthane s'effectue d'une part sur l'azote, d'autre part sur l'oxygène, le soufre ou le sélénium. Dans chaque cas, deux composés sont obtenus. Leur structure est établie à l'aide des méthodes spectroscopiques et principalement la spectrographie de masse. Les mêmes dérivés N-méthylés ont pu être obtenus par cycloaddition dipolaire-1,3 de l'ylure d'azométhine aux isocyanate et isothiocyanate de méthyle. L'établissement de leur structure permet d'apporter une contribution intéressante à l'étude de l'orientation de la cycloaddition dipolaire-1,3 des ylures d'azométhine aux hétérocumulènes.

Abstract—Reaction of an aziridine, which is a potential azomethine ylide, with potassium cyanate, thiocyanate and selenocyanate, with or without protonic acid, leads to imidazolidones, thio-imidazolidones and selenoimidazolidones. The reaction mechanisms are discussed. Alkylation of the heterocycles by means of diazomethane and diazoethane occurs at nitrogen and at oxygen, sulfur or selenium. In each case, two compounds are obtained. Structures are established by means of spectroscopic methods and principally mass spectrometry. We were able to obtain the same N-methylated derivatives by 1,3-dipolar cycloaddition of the azomethine ylide with methyl isocyanate and methyl isothiocyanate. Establishment of the structure affords an interesting contribution for the orientation study of the 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylides to heterocumulenes.

Nous avons montré précédemment que les aziridines du type 1 avec X ou (et) Y électroattracteurs, ylures d'azométhine potentiels, réagissent avec les nucléophiles de différentes façons, suivant la nature du nucléophile et selon le schéma ci-dessous:

nucléophile, le composé 5 peut être stable⁵ ou évoluer dans les conditions de la réaction en donnant des produits de cyclisation (par l'intermédiaire de 4).

Dans le présent mémoire, la réaction des cyanate, thiocyanate et sélénocyanate de potassium avec



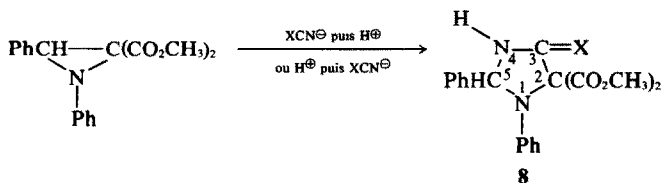
Deux cas sont à envisager (a) la réaction n'est pas catalysée par les acides protoniques, le nucléophile s'additionne alors sur l'ylure d'azométhine 2 pour donner l'anion 4. Ce dernier peut évoluer en se cyclisant ultérieurement¹⁻⁴ ou se protoner et conduire ainsi à 5; (b) la réaction est catalysée par les acides protoniques, le nucléophile réagit alors sur le sel d'immonium 3, conduisant à l'amine tertiaire 5. Suivant la nature du

l'aziridine 1 (R¹ = R² = Ph, X = Y = CO₂CH₃) en présence ou non d'acide protonique est étudiée. Ces nucléophiles ne conduisent pas à des amines de type 5 mais à des imidazolidones, thio- et sélénoimidazolidones. L'établissement de la structure de ces composés a nécessité l'étude de la réaction des diazoalcanes avec ces hétérocycles. Ces recherches ont permis la détermination du site et du sens de l'addition de l'ylure d'azométhine 2

aux isocyanate et isothiocyanate de méthyle et apportent ainsi une contribution intéressante aux études relatives à l'addition des dipoles-1,3 sur les hétérocumulènes.

Produits obtenus. Mécanisme de la réaction

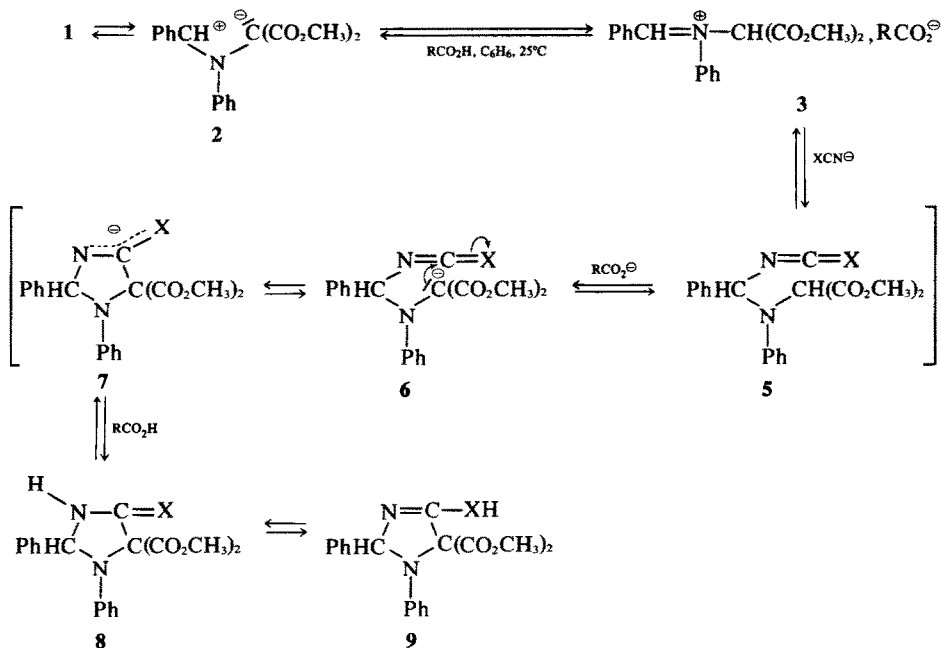
L'action des cyanate, thiocyanate et sélénoyanate de potassium sur l'aziridine **1** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $X = Y = \text{CO}_2\text{CH}_3$) conduit aux composés **8** suivant le schéma ci-dessous:



8a: X = O; **b:** X = S; **c:** X = Se

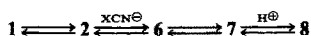
Deux mécanismes réactionnels peuvent être envisagés suivant que la réaction est catalysée ou non par les acides protoniques.

Mécanisme de la réaction catalysée par les acides benzoïque ou trifluoroacétique. Le mécanisme proposé est décrit dans le schéma suivant:



A la température ambiante, l'aziridine **1** est en équilibre avec l'ylure d'azométhine **2**. Dans le benzène anhydre, l'acide benzoïque ou trifluoroacétique protone **2** pour conduire au sel d'immonium **3**. L'addition des ions XCN^\ominus avec $X = \text{O}, \text{S}$ et Se entraîne la formation de l'amine **5**. Celle-ci conduit quantitativement aux composés **8**. Le tautomère **9** existe en solution comme nous le montrerons mais, à l'état solide seul **8** est isolé.

Mécanisme de la réaction non catalysée. En milieu benzénique, sans acide benzoïque ou trifluoroacétique, aucune réaction n'est observée. Par contre, lorsqu'elle est effectuée dans le HMPT, l'addition des anions ambivalents conduit aux composés **8**. Le mécanisme proposé est alors le suivant:



Le nucléophile XCN^\ominus s'additionne à l'ylure d'azométhine **2** pour donner le carbanion **6**. Celui-ci conduit à l'anion **7** (addition nucléophile intramoléculaire). Les composés **8** résultent d'une protonation ultérieure. Toutefois, les rendements en **8a**, **8b** et **8c** ne peuvent dépasser respectivement 55%, 27% et 10%. Traités par l'hydrure de sodium dans le HMPT les composés **8** sont facilement déprotonés. Après hydrolyse du milieu réactionnel, on constate que **8a**, **8b** et **8c** ne sont

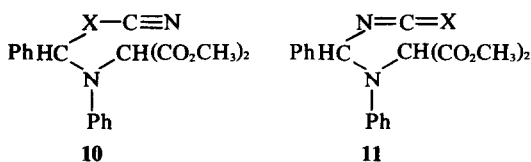
pas complètement transformés. Il reste 55% de **8a**, 27% de **8b** et 10% de **8c** (pourcentages identiques aux rendements de ces composés lorsqu'ils sont préparés à partir de **1**). On observe également les produits d'hydrolyse de l'aziridine **1** (anilinomalonate de méthyle et aldéhyde benzoïque). Ces observations sont en accord avec le mécanisme

proposé caractérisé par l'absence de phase irréversible. La formation de **8** lors de la catalyse acide pourrait a priori s'expliquer par une cycloaddition dipolaire-1,3 de l'ylure d'azométhine **2** (résultant de la déprotonation du sel d'immonium **3**) sur l'acide cyanique, thiocyanique ou sélénocyanique formé *in situ*. Un tel processus nous paraît improbable car nous avons montré que des agents basiques tels que les hydrures et les organomagnésiens⁵ ne se comportent pas comme des bases vis à vis du sel d'immonium **3** mais comme des nucléophiles. De plus, il est établi que les cycloadditions dipolaires-1,3 réalisées avec l'ylure d'azométhine **2** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $X = Y = \text{CO}_2\text{CH}_3$) nécessitent des températures relativement élevées (de l'ordre de 80°)⁶ alors que les additions nucléophiles s'effectuent rapidement à température ambiante sur cet ylure.^{1,2}

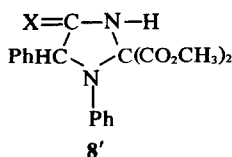
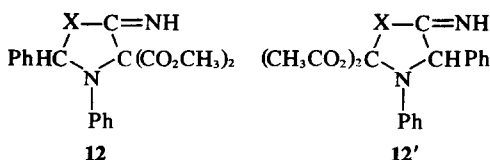
Bien que les anions XCN^{\ominus} soient ambivalents, l'ensemble des études physicochimiques que nous avons réalisées montre que l'addition se fait uniquement par l'extrémité azotée.

Structure et propriétés spectroscopiques des produits obtenus. Les caractéristiques spectroscopiques des composés **8** figurent au Tableau 1.

L'examen des propriétés spectroscopiques et notamment l'absence d'absorption IR attribuable au motif cumuléniq ou au groupement nitrile permet d'exclure les structures acycliques **10** et **11**.



L'absence de vibration de valence $\nu_{C=N}$, la difficulté d'hydrolyse conduit à éliminer les structures **12** et **12'**.



De même, l'examen des spectres infrarouges (absorptions à 1136 (**8b**) et 1112 (**8c**)⁷ absence de bandes attribuables à ν_{XH} et $\nu_{C=N}$ pour ces deux composés) confirme la structure des composés **8b** et **8c** à l'état cristallin et permet d'éliminer la structure tautomère **9**.

Il convient d'être plus prudent quant au composé avec $X = O$ pour lequel une structure **9** ne peut être exclue en

[†]Dans la suite de l'exposé, sauf indication contraire, les échantillons sont examinés en suspension dans le Nujol ou le HCB pour l'infrarouge (fréquence en cm^{-1}) et en solution dans $CDCl_3$ pour la RMN (δ en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne, J en Hz).

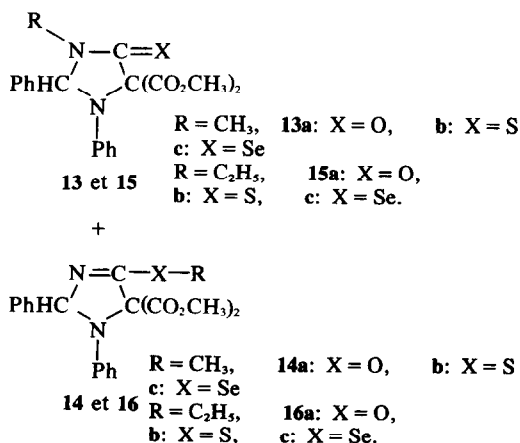
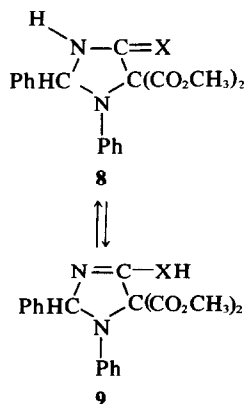


Tableau 1. IR et RMN des composés **8**[†]

No.	X	IR		RMN (C_5D_5N)		
		C=O	NH [*]	H ₅	H ₄ [*]	CO ₂ CH ₃
7a	O	1756				3.77
		1740	3220	6.64	11.6	3.57
8b	S	1726				
		1782	3110 ^{**}	6.94	7.0 à §§	3.92
8c	Se				7.6	3.60
		1784	3095§	6.47	8.8	3.83
						3.48

^{*}proton échangeable à l'eau lourde.

^{**}bande thioamide à 1136 cm^{-1} ,⁷

§bande sélénoamide à 1112 cm^{-1} ,⁷

§§masqué par les signaux des protons aromatiques.

^{*}bande large.

toute rigueur. La structure **8a** est préférée au vue de l'infrarouge (absence d'absorption attribuable à $\nu_{C=N}$).

Il est cependant difficile d'éliminer a priori la structure **8'** compatible avec les caractéristiques spectroscopiques. Ce composé pourrait provenir d'une cycloaddition de l'ylure d'azométhine soit aux ions eux-mêmes soit aux acides correspondants. Ceci nous paraît peu probable (voir remarque précédente). La résolution de ce problème nous a conduit à étudier l'action des diazoalcanes sur les composés obtenus.

Alcoylation des composés 8. Etude de la fragmentation des hétérocycles obtenus sous impact électronique

Réaction des composés 8 avec les diazoalcanes. Dissous dans le THF, les composés **8** réagissent avec une solution étherée de diazométhane ou éthane pour conduire au mélange des composés **13** et **14** et **15** et **16** respectivement suivant le schéma ci-dessous.

Le phénomène s'explique logiquement en admettant l'existence d'un équilibre en solution entre les deux tautomères **8** et **9**. La structure des composés **13** à **16** dont les caractéristiques figurent au Tableau 2 est établie à l'aide de la spectrographie de masse. Cette technique permet de montrer que les composés obtenus n'ont pas les structures **13'** à **16'** qui pouvaient a priori résulter de la réaction des diazoalcanes avec **8'** en équilibre avec **9'**.

Il convient de noter que diverses indications IR ou RMN sont en accord avec les structures proposées. Ainsi on notera en particulier: (a) la présence de bande intense attribuable au groupement $\nu_{C=N}$ pour les composés **14** et **16**; (b) l'existence d'un couplage des protons de $R = CH_3$,

Tableau 2. IR et RMN des composés 13, 14, 15 et 16

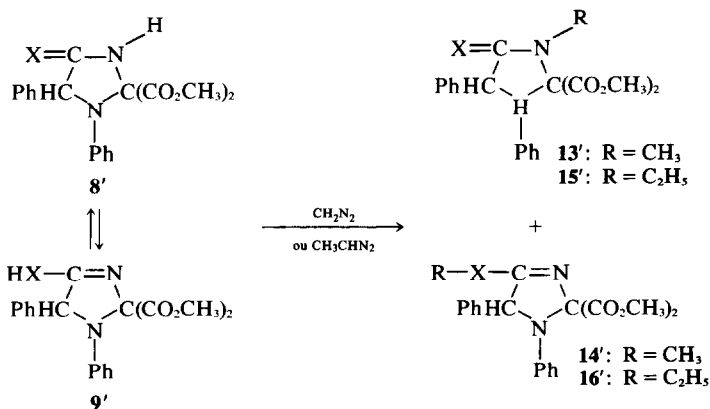
No.	R	X	F(°C)	IR			H _s	RMN δ		CO ₂ CH ₃
				$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	% relatif		X-CH ₃ (X-CH ₂ -CH ₃)	N-CH ₃ (N-CH ₂ -CH ₃)	
13a	CH ₃	O	219	1754 1734	1718	54	5.88		2.73	4.00 3.68
14a	CH ₃	O	167	1776 1752	1732§	46	6.36	3.88		3.91 3.65
13b	CH ₃	S	197	1754 1750	1724§§	13	6.09		3.03	3.95 3.62
14b	CH ₃	S	155	1770 1758	1730	87	6.57	2.44		3.97 3.67
13c	CH ₃	Se	—	—	—	8	5.91		3.11	4.01 3.67
14c	CH ₃	Se	140-1	1768 1726	1604†	92	6.60	2.30		3.97 3.64
15a	C ₂ H ₅	O	175-6	1758 1736	1720	41	5.93		(3.51) [*] (2.85)	4.00 3.66
16a	C ₂ H ₅	O	115-6	1756 1726	1676	59	6.36	(4.30)		3.91 3.66
15b	C ₂ H ₅	S	—	—	—	20	6.09		≠	3.92 3.63
16b	C ₂ H ₅	S	100	1744 1728	1592†	80	6.55	(3.04) [*]		3.88 3.59
15c	C ₂ H ₅	Se	—	—	—	15	6.12		3.42 [*]	4.03 3.68
16c	C ₂ H ₅	Se	110-1	1764 1728	1596†	85	6.59	(3.06) [*]		3.95 3.65

§Epaulement à 1722 cm⁻¹.§§Epaulement à 1716 cm⁻¹ et $\nu_{C=S}$ 1144 cm⁻¹ (attribution faite d'après Ref. 7).

†Ces bandes sont très intenses.

*L'attribution de ce signal est incertaine.

*Signal complexe.

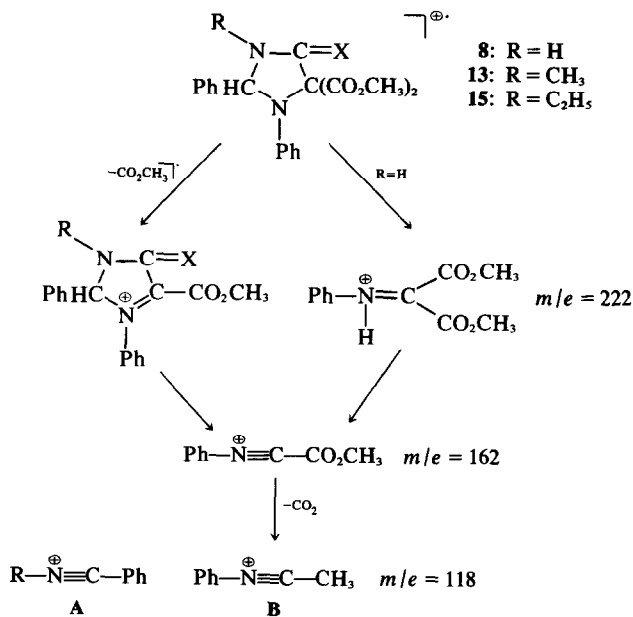
avec le sélénium (⁷⁷Se) vicinal pour 14c ²J⁷⁷Se-H = 12.2 Hz.

L'examen des spectres de masse des composés obtenus par alcoylation à l'aide du diazoéthane conduit à leur attribuer les structures 15 et 16. Par suite, les hétérocycles résultant de l'addition des nucléophiles ambivalents à

l'ylure d'azométhine ont nécessairement la structure 8 dont la méthylation ne peut donner que les produits 13 et 14.

Les transitions métastables que nous avons pu mettre

en évidence par la technique DADI⁸ permettent d'écrire le schéma de fragmentation suivant:



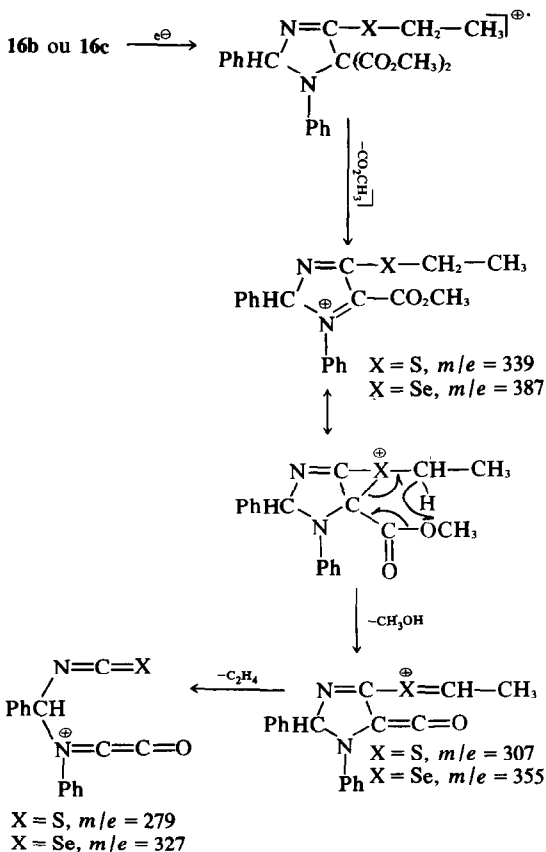
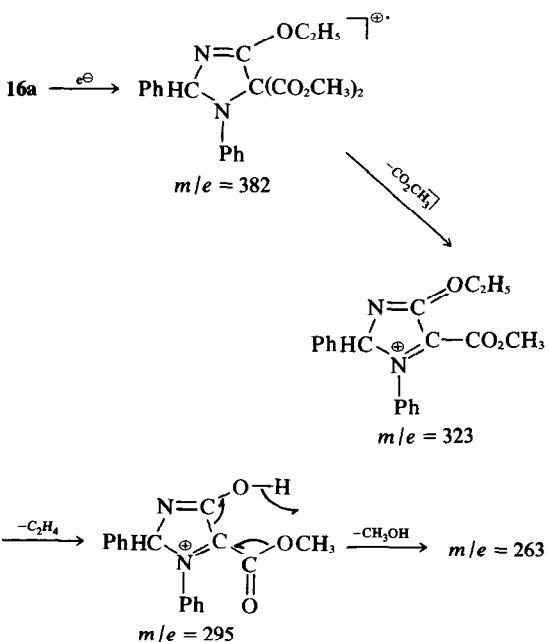
Les masses précises (déterminées à 10⁻⁶ près) de ces différents ions sont en accord avec les structures proposées.

Le fragment A est mis en évidence lorsque R = C₂H₅ (*m/e* = 132). Il est caractéristique de l'enchaînement du cycle qui présente bien la structure 15a. Lorsque R = CH₃, l'ion A est isomère de l'ion B et il n'est pas possible de conclure quant à la structure.

D'autre part, l'examen du spectre de masse du composé O-éthylé 16a confirme également l'enchaînement des atomes dans le cycle. En effet, la perte de méthanol à partir de l'ion *m/e* = 295, assimilable à "l'effet ortho",⁹ semble possible seulement si le composé étudié à la structure 16a. Nous proposons le schéma de décomposition suivant, déduit des transitions métastables observées par la technique DADI.

Une élimination de méthanol nous paraît peu probable à partir de l'ion *m/e* = 295 provenant de la fragmentation de 16'a. La perte d'éthylène à partir de l'ion *m/e* = 323 est à rapprocher de celle observée avec les éthers de vinyle ou les éthers aromatiques.¹⁰

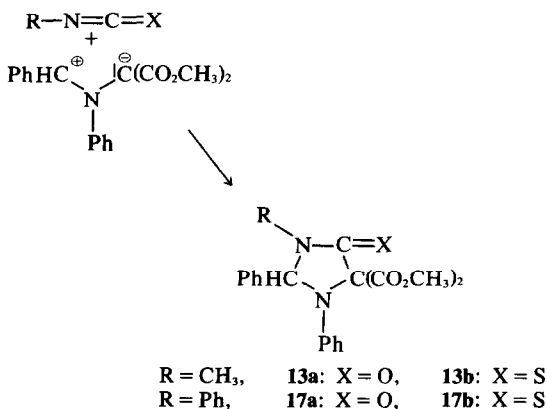
Sous l'impact électronique, 16b et 16c se comportent différemment de 16a. Le schéma de décomposition suivant est proposé:



Les fragmentations observées semblent également exclure les structures **16'b** et **16'c** et confirment l'enchaînement proposé pour le cycle **8**.

Réaction de l'ylure d'azométhane avec l'isocyanate et l'isothiocyanate de méthyle. Intérêt des études précédentes pour la détermination du site et du sens de la cycloaddition

La cycloaddition dipolaire-1,3 de l'ylure d'azométhane **2** aux isocyanate et isothiocyanate de phényle ou d'alcoyle s'effectue suivant le schéma ci-dessous:



Dans le cas de **17a** et **17b**, Texier et Carrié¹¹ ont montré que la cycloaddition s'effectue sur la double liaison carbone-azote de l'hétérocumulène et l'orientation de cette addition a été établie.

Lors de notre travail, il a été possible de réaliser la cycloaddition avec les isocyanate et isothiocyanate de méthyle à condition d'opérer sans solvant en autoclave à 140°. Les produits obtenus sont identiques (point de fusion, caractéristiques spectroscopiques) à **13a** et **13b** résultant de la N-méthylation par le diazométhane de **8a** et **8b**. Cette réaction d'alcoylation permet d'établir sans ambiguïté le site et le sens de la cycloaddition aux hétérocumulènes isocyanate et isothiocyanate de méthyle, problème généralement délicat.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés pour lesquels le mot analyse est indiqué suivi d'une formule moléculaire explicite ont fourni des résultats analytiques (C, H et N) correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ au plus. Les points de fusion sont déterminés au banc Kofler. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Varian MAT 311¹² (énergie du faisceau électronique: 70 eV; courant d'émission: 300 μA ; tension d'accélération des ions: 3 kV). L'obtention de l'aziridine **1** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Y} = \text{CO}_2\text{CH}_3$) a été décrite précédemment.^{2,13} Les sels utilisés ainsi que l'acide benzoïque ont été séchés sous vide à température ambiante sur P_2O_5 . Le sélénoyanate de potassium a été séché sous vide (0.1 mm) à 150°C pendant 2 heures. Il est alors finement broyé sous courant d'azote avant utilisation. L'acide trifluoroacétique est distillé sur P_2O_5 à pression atmosphérique et conservé sur tamis moléculaire (4 Å).

Réaction de l'aziridine 1 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Y} = \text{CO}_2\text{CH}_3$) avec les cyanate, isocyanate et sélénoyanate de potassium: *Obtention des composés 8*

Réaction dans le benzène en présence de PhCO₂H ou CF₃CO₂H. 6 mmoles d'aziridine **1** obtenues par thermolyse sous atmosphère d'azote de 2.1 g de la triazoline correspondante sont dissoutes dans 40 ml de benzène anhydre. 732 mg (6 mmoles) d'acide benzoïque sec ou 684 mg (6 mmoles) d'acide trifluoroacétique anhydre dissous dans 5 ml de benzène anhydre sont ajoutés sous courant d'azote et sous agitation. L'utilisation de l'un ou l'autre de

ces acides ne modifie pas les rendements. Dans les deux cas, la solution rose au départ devient jaune. On ajoute alors sous courant d'azote 6 mmoles de sel de potassium anhydre (486 mg de KOCN, 582 mg de KSCN, 884 mg de KSeCN). L'agitation est maintenue 24 h sauf dans le cas de KSeCN (48 h). Le milieu réactionnel est alors versé sous vive agitation dans 300 ml d'acide chlorhydrique dilué et le mélange épuisé avec 3 fois 100 ml d'éther. Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec 3 fois 50 ml de bicarbonate de sodium à 5%, 50 ml d'eau puis séchées sur Na_2SO_4 . Après distillation des solvants, le résidu est à chaque fois analysé à l'aide de la RMN puis purifié par recristallisation dans le méthanol.

No.	Rdt%(RMN)	Rdt (produit pur)	F°C	Analyse
8a	100	90	210-211	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$
8b	100	81	239-240	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$
8c	65	50	245-250	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Se}$

Ces produits se décomposent à la température de fusion.

Spectres de masse: *m/e* (% relatif): **8a**: M^{\oplus} 354 (10), 295 (42), 263 (3.5), 222 (62), 162 (56), 118 (33), 104 (16), 77 (100). **8b**: M^{\oplus} 370 (92), 311 (55), 293 (4), 280 (47), 279 (35), 252 (39), 251 (39), 248 (60), 222 (19), 219 (68), 193 (53), 180 (13), 121 (96), 118 (14), 77 (100). **8c**: (^{80}Se) M^{\oplus} 418 (12), 359 (20), 341 (4), 327 (15), 311 (7), 280 (43), 252 (44), 248 (63), 222 (12), 219 (67), 196 (9), 180 (29), 121 (85), 118 (17), 107 (15), 104 (16), 77 (100).

Réaction dans le HMPT. Le HMPT anhydre est obtenu par distillation (3 mm) sur hydrure de sodium. Le mode opératoire est identique au précédent. Les rendements déterminés à l'aide de la RMN (Intégration des signaux du proton aldéhydique de PhCHO et des signaux des groupements esters et du proton cyclique des composés **8**).

Traitement par l'hydrure de sodium NaH des produits 8 dans le HMPT

Le même mode opératoire est utilisé pour les trois produits. A 0.5 mmole de NaH (24 mg de suspension à 50%) lavée 2 fois avec 5 ml de benzène anhydre, on ajoute sous atmosphère d'azote 0.5 mmole de **8** (177 mg de **8a**, 185 mg de **8b**, 208.4 mg de **8c**) et 20 ml de HMPT anhydre. Le mélange est agité 24 h. Après traitement habituel, l'huile résiduelle est analysée en RMN. Dans les trois cas, on note la présence des produits d'hydrolyse de l'aziridine **1** et des composés de départ **8a**, **8b** et **8c**. Ces derniers sont dans les proportions observées lors des réactions décrites précédemment.

Réaction des composés 8 avec les diazoalcanes

3 Mmoles de composé **8** sont dissoutes dans 50 ml de THF anhydre (1.06 g de **8a**, 1.11 g de **8b**, 1.25 g de **8c**). On ajoute sous agitation à 0° soit 37.5 ml d'une solution étherée à 0.24 mole/l de diazométhane, soit 45 ml d'une solution étherée à 0.2 mole/l de diazoéthane.¹⁴ Une goutte de méthanol ou d'éthanol est ensuite ajoutée puis le mélange réactionnel est placé au réfrigérateur 48 h. Après traitement habituel, le résidu est analysé en RMN. Les pourcentages relatifs de N et X alcoylation sont ainsi déterminés. Les composés sont purifiés de la manière suivante:

Méthylation par le diazométhane 8a; traitement à l'éther: 1er jet: **13a**, $F = 219^\circ$ (benzène/éther de pétrole), 500 mg, Rdt = 45%. 2ème jet: **14a**, $F = 167^\circ$ (méthanol), 370 mg, Rdt: 34%. **13a**: Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$. Masse: *m/e* (% relatif): M^{\oplus} 368 (15), 309 (100), 162 (47), 118 (33.5), 77 (57). **14a**: Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$. Masse: *m/e* (% relatif): M^{\oplus} 368 (13), 309 (100), 162 (5), 132 (13), 118 (8), 77 (37).

8b: traitement à l'éther: **14b**, $F = 155^\circ\text{C}$ (benzène/éther de pétrole), 800 mg, Rdt = 69%. **14b**: Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Masse: *m/e* (% relatif): M^{\oplus} 384 (15.5), 325 (100), 293 (58), 162 (16), 118 (8), 77 (51). **13b**, caractérisé dans le filtrat (RMN).

8c: traitement au méthanol: **14c**, $F = 140-1^\circ\text{C}$ (méthanol), 800 mg, Rdt = 62%. **13c**, caractérisé dans le filtrat (RMN). **14c**: Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Se}$. Masse: *m/e* (% relatif) (^{80}Se) M^{\oplus} 432 (15), 373 (100), 358 (7), 355 (3), 341 (31), 326 (3), 196 (28), 162 (9),

121 (7), 118 (11), 116 (21), 104 (10), 89 (15), 77 (81). **13c**: Masse: couplage chromatographie de partage gaz liquide, spectrométrie de masse (colonne SE 30 à 5% de 5 pieds, température de colonne 250°, temps de rétention: **13c**: 7 mn 54 s, **14c**: 5 mn 25 s). Les pourcentages relatifs des ions sont approchés, le courant ionique total variant au cours de l'enregistrement du spectre. **13c**: (⁸⁰Se) M⁺ 432 (77), 373 (100), 358 (5), 341 (32), 196 (20), 180 (7.5), 77 (48).

Ethylation par le diazoéthane. **8a**: traitement au méthanol: **15a**: F = 175–6°C (méthanol), 210 mg, Rdt = 9.5%. Le résidu recristallisé dans l'éther donne **16a**, F = 115–6°C, 430 mg, Rdt = 19%. **15a**: Analyse: C₂₂H₂₄N₂O₅. Masse: m/e (% relatif): M⁺ 382 (11), 323 (100), 162 (51), 132 (3.5), 118 (28), 77 (59). **16a**: Analyse: C₂₂H₂₄N₂O₅. Masse: m/e (% relatif): M⁺ 382 (16), 323 (100), 295 (7), 263 (66), 162 (8), 132 (13) 77 (59).

8b: traitement à l'alcool à 95°: **16b**, F = 100°C (méthanol), 670 mg, Rdt = 54%. **15b**, caractérisé dans le résidu (RMN). **16b**: Analyse: C₂₂H₂₄N₂O₄S. Masse: m/e (% relatif). M⁺ 398 (14), 339 (100), 307 (44), 279 (4), 180 (4), 162 (5), 148 (34), 121 (5), 118 (4), 77 (34).

8c: traitement à l'alcool à 95°: **16c**, F = 110–1° (alcool à 95°), 1 g, Rdt = 75%. **15c**, caractérisé dans le résidu (RMN). **16c**: Masse: m/e (% relatif) (⁸⁰Se): M⁺ 446 (18), 387 (100), 358 (12), 355 (34), 196 (34), 180 (17), 118 (12), 104 (8), 77 (75). Le spectre de masse de **15c** a été enregistré à partir du mélange résiduel **15c** + **16c** (conditions de couplage chromatographie, spectrométrie de masse identiques à celles utilisées pour l'analyse du mélange **13c** + **14c**, temps de rétention: **15c**: 8 mn 24 s, **16c**: 6 mn). **15c**: m/e (% relatif) (⁸⁰Se) M⁺ 446 (22), 387 (47), 311 (11), 280 (17), 252 (14), 248 (22), 219 (25), 181 (78), 162 (72), 121 (19), 119 (31), 104 (11), 77 (100).

Réaction de l'isocyanate de méthyle avec l'aziridine 1

On ajoute sous courant d'azote 8 ml d'isocyanate de méthyle à 6 mmoles d'aziridine **1**. La solution est alors transvasée à l'aide d'une pipette dans un petit autoclave à pression de 12.5 ml. L'opération est réalisée en boîte sèche. L'autoclave est abandonné 9 h dans une étuve à 140°. L'excès d'isocyanate de méthyle est distillé sous vide. Après recristallisation (benzène/éther de pétrole), on obtient 1.5 g de produit **13a** fondant à 219°, Rdt = 68%.

Réaction de l'isothiocyanate de méthyle avec l'aziridine 1

4 ml de benzène anhydre sont ajoutés à 3 mmoles d'aziridine **1**. Dans une boîte sèche, on transvase à l'aide d'une pipette la

solution obtenue dans un autoclave à pression de 12.5 ml puis on ajoute 2 g d'isothiocyanate de méthyle. L'autoclave est abandonné 10 h dans une étuve à 140°C. Après addition d'éther, **13b** cristallise.

13b, F = 197° (méthanol), 320 mg, Rdt = 28%. Masse: m/e (% relatif): M⁺ 384 (21) 325 (100) 181 (9.5) 162 (77) 118 (20) 77 (68).

Remerciements—Les auteurs remercient l'un des rapporteurs pour ses intéressantes suggestions.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. Vaultier, R. Danion-Bougot, D. Danion, J. Hamelin et R. Carrié, *Tetrahedron Letters* 1923 (1973).
- ²M. Vaultier, R. Danion-Bougot, D. Danion, J. Hamelin et R. Carrié, *J. Org. Chem.* **40**, 2990 (1975).
- ³F. Texier et R. Carrié, *Tetrahedron Letters* 4163 (1971).
- ⁴M. Vaultier, R. Danion-Bougot, D. Danion, J. Hamelin et R. Carrié, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **277**, 1041 (1973).
- ⁵M. Vaultier, R. Danion-Bougot, D. Danion, J. Hamelin et R. Carrié, *Tetrahedron Letters* 2883 (1973).
- ^{6a}F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. Chim.* 2373 (1972); ^bF. Texier et R. Carrié, *Ibid.* 2381 (1972).
- ⁷C. Collard-Charon et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **72**, 149 (1963) et réf. citées.
- ⁸D. H. Smith, C. Djerassi, K. H. Maurer et U. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3482 (1974).
- ^{9a}H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, pp. 197–198. Holden Day, New York (1967); ^bR. Grigg, H. J. Jakobsen, S. O. Lawesson, M. V. Sargent, G. Schroll, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. B*, 331 (1966); ^cF. W. McLafferty et R. S. Golhke, *Anal. Chem.* **31**, 2076 (1959); ^dE. M. Emery, *Anal. Chem.* **32**, 1495 (1960).
- ¹⁰H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden Day, p. 234–241 (1967).
- ¹¹F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. Chim.* 3437 (1973).
- ¹²Nous remercions vivement M. Guénot, Service de Spectrographie de Masse, Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (Rennes), pour ses critiques et suggestions.
- ¹³F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4119 (1971).
- ¹⁴F. Arndt, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 165.