

## Action d'un Tétrafluoroborate d'Oxaziridinium sur les Amines et les Imines

Gilles Hanquet et Xavier Lusinchi

Institut de Chimie des Substances Naturelles  
 C.N.R.S. 91198 Gif sur Yvette France

**Abstract:** The Oxaziridinium salt **1** derived from dihydroisoquinolin is an oxygen transfer reagent to primary amines leading to nitrosoderivatives (if R= Alkyl) or nitro compounds (if R= Aryl), to tertiary amines leading to N-oxides, and to secondary amines and imines leading to the corresponding nitronc.

La fonction oxaziridinium n'a fait jusqu'à présent l'objet que d'un nombre limité de travaux. Des réactions de transfert d'oxygène entre le tétrafluoroborate d'oxaziridinium **1**(<sup>1</sup>) dérivé de la tétrahydroisoquinoléine et les carbures éthyléniques(<sup>2</sup>) ainsi qu'avec les organosulfures et les sulfoxydes(<sup>3</sup>) ont été récemment décrites. Un transfert d'oxygène sur une imine conduisant à une nitrone avait également été effectué à partir d'un sel d'oxaziridinium dérivé d'une pyrroline stéroïdique(<sup>4</sup>). La présente note décrit quelques résultats obtenus avec les amines et les imines.

### I) DESCRIPTION DES RESULTATS:

L'action du tétrafluoroborate d'oxaziridinium **1** sur les amines et les imines se traduit en général par un transfert d'oxygène sur l'azote. Ce dernier peut être accompagné d'une réaction de déshydratation provoquée par la basicité de l'atome d'azote du substrat et conduisant au sel d'isoquinolinium **3** (schéma 1).

Réaction avec les amines tertiaires:

Elle conduit à un N-oxyde.

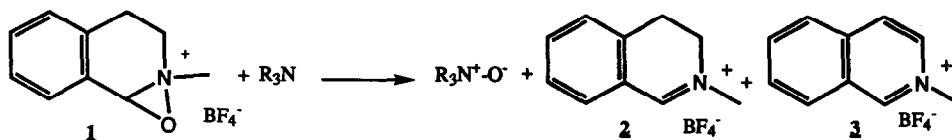
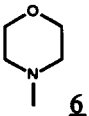

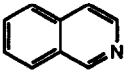
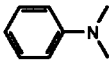


Schéma 1

Les résultats obtenus avec cinq substrats sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1  
Action du sel d'oxaziridinium **1** sur quelques amines tertiaires

Substrat	Solvant	Oxaziridinium <b>1</b>	Temp.	N-Oxyde	Substrat	Iminium <b>2</b>	Isoquinolinium <b>3</b>
Et <sub>3</sub> N(a) <b>4</b>	CD <sub>3</sub> CN	1 éq.	0°C	93% <b>5</b>	7%	92%	8%
	CD <sub>3</sub> CN	1,2 éq.	0°C	100% <b>5</b>	-	90%	10%
 <b>6</b>	CD <sub>3</sub> CN	1 éq.(a)	0°C	90% <b>7</b>	10%	90%	10%
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 éq.	-18°C	78%(b) <b>7</b>			
 <b>8</b>	CD <sub>3</sub> CN	1 éq.(c)	0°C	>90% <b>2</b>	<10%	>90%	<10%
 <b>10</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 éq.	0°C	75%(b) <b>11</b>			
 <b>12</b>	CD <sub>3</sub> CN	1 éq.(a)	0°C	40% <b>13</b>	60%	50%	50%
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 éq.	-18°C	79%(b) <b>13</b>			

a) Proportions mesurées par RMN<sup>1</sup>H dans le brut réactionnel pour l'iminium et l'isoquinolinium, et après un rinçage avec D<sub>2</sub>O pour l'amine et son N-oxyde. b) Rendement en produit isolé. c) Proportions estimées par RMN<sup>13</sup>C et confirmées par RMN<sup>1</sup>H pour l'iminium et l'isoquinolinium.

On observe des résultats analogues avec les quatre premiers substrats. Un haut rendement en N-oxyde est obtenu avec un équivalent de réactif. Le sel d'iminium **2** est obtenu avec un rendement comparable accompagné d'un faible pourcentage du sel d'isoquinolinium **3**. Avec la triéthylamine, on obtient un rendement quantitatif avec un léger excès de réactif, le sel d'iminium **2** étant toujours accompagné du sel d'isoquinolinium **3**. Le tableau contient trois essais préparatifs. La réaction, très rapide avec les quatre premiers substrats (l'oxygène actif disparaît pratiquement immédiatement du milieu) est plus lente avec la diméthylaniline et s'accompagne d'un fort pourcentage de sel d'isoquinolinium **3**.

**Réaction avec les amines secondaires:**

Avec deux équivalents de réactif, les quatre substrats examinés conduisent à la nitrone correspondante avec un haut rendement selon le schéma général 2.

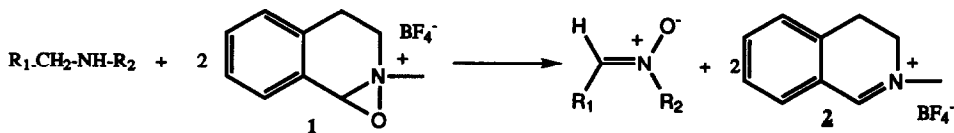


Schéma 2

Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

Tableau 2

Action du sel d'oxaziridinium 1 sur les amines secondaires

Substrat	Oxaziridinium 1	Temp.	Substrat	Hydroxylamine	Nitronne
 14	1 éq.(a)	-5°C	60%	5% 15	35% 16
	2 éq.	-5°C			77%(b) 16
 17	2 éq.	20°C	20%(a)		80% 18(a) 55%(c)
 19	1 éq.(a)	20°C	10%	80% 20	10% 21
	2 éq.	20°C			82%(b) 21
 22	2 éq.	20°C			78%(b) 23

a) Proportions déterminées par RMN<sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> après lavage du brut réactionnel. b) Rendement en nitronne isolée. c) Rendement en produit de condensation avec le diéthylfumarate isolé.

Avec un équivalent de réactif, les résultats diffèrent. Une réaction incomplète est observée avec la tétrahydroisoquinoléine conduisant à la formation principale de nitronne accompagnée d'un faible pourcentage de l'hydroxylamine correspondante. Avec la dibenzylamine au contraire, l'hydroxylamine est obtenue avec un équivalent de réactif.

### Réaction avec les amines primaires aliphatiques:

Les résultats obtenus avec un, deux et trois équivalents de réactif sur la tertiobutylamine sont rassemblés dans le tableau 3. Les produits formés sont les dérivés nitroso 25, nitrosodimère 26 et le dérivé nitro 27 (schéma 3).

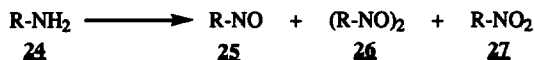


Schéma 3

Tableau 3

Transferts d'oxygène à partir du sel d'oxaziridinium 1 sur la tertiobutylamine 24(c).

Oxaziridinium <u>1</u>	Temps	tBu-NH <sub>2</sub>	tBu-NO	(tBu-NO) <sub>2</sub>	tBu-NO <sub>2</sub>
1 équivalent	2 h.(a)	55%	30%	2%	2%
	2 j.	55%	28%	11%	2%
2 équivalents	2 h.	10%	50%	20%	10%
	2 j.	10%	40%	30%	10%
3 équivalents	2 h.		65%	5%	25%
	2 j.(b)		30%	50%	20%

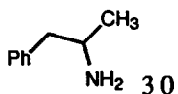
a) Des traces d'hydroxylamine accompagnent les différents produits. b) Après deux jours, il reste 20% de sel d'oxaziridinium 1 dans le milieu. c) Dans le dichlorométhane à 50 mmol/L. Les proportions sont mesurées sur le produit brut par RMN<sup>1</sup>H en présence d'une référence interne et les attributions sont confirmées par RMN<sup>13</sup>C.

Avec deux équivalents de réactif, le produit majoritaire est le dérivé nitroso accompagné du dimère correspondant. Avec trois équivalents, le dérivé nitroso reste majoritaire et le dérivé nitro n'est formé que minoritairement. Un essai préparatif effectué avec trois équivalents de réactif pendant trois jours a conduit à un mélange de nitrosodimère (80%) accompagné de dérivé nitro (20%). Le milieu contient majoritairement le sel d'iminium 2 accompagné de 10% de sel d'isoquinolinium 3.

Les résultats obtenus avec la tertiobutylamine et trois autres amines primaires aliphatiques en présence de deux et trois équivalents de réactif sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4

Action du sel d'oxaziridinium **1** sur les amines primaires aliphatiques

Substrat	Réactif <b>1</b> éq.	Temp. °C	Temps	Dérivé nitroso et dimère	Oxime	Dérivé nitro
nBuNH <sub>2</sub>	2	20	3 h.	82%		
<b>28</b>	3	20	2.j.	69%		15%
terBuNH <sub>2</sub>	2	0	2.h.	70%		10%
<b>24</b>	3	0	3.j.	80%		20%
PhCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <b>29</b>	3	0	2.j.	80%	20%(a)	
 <b>30</b>	2	0	15 mn.	50%	50%(b)	
	3	0	2 j.	70%		30%

a) Proportions déterminées par RMN<sup>1</sup>H après extraction, rendement de 92%. b) Proportions déterminées par RMN<sup>1</sup>H après extraction, rendement de 86%. Les oximes sont absentes des spectres RMN<sup>1</sup>H des bruts réactionnels et proviennent d'une tautomérisation des dérivés nitroso lors de l'extraction effectuée en milieu acide.

Le dérivé nitroso avec son dimère est majoritaire. L'emploi d'un excès de réactif ne conduit au dérivé nitro que lentement et avec un faible rendement. Dans aucun cas, l'hydroxylamine résultant du premier transfert d'oxygène n'a été observée. Avec un équivalent de sel d'oxaziridinium **1**, l'hydroxylamine dérivée de la phényl-1-isopropylamine est très rapidement oxydée (5 minutes) et conduit quantitativement au nitrosodimère. Avec deux équivalents de réactif, ce dernier n'est entièrement consommé qu'après deux jours et conduit à un mélange de nitrosodimère et de dérivé nitro dans un rapport 6/4.

#### Réaction sur la paratoluidine:

Les produits observés sont l'hydroxylamine **32**, le dérivé nitroso **33**, le dérivé azoxy **34** et le dérivé nitro **35** de la paratoluidine **31**. Les résultats sont consignés dans le tableau 5.

Tableau 5

Action du sel d'oxaziridinium **1** sur la paratoluidine(a)

Oxaziridinium <b>1</b>	Solvant	Temp.	R-NH <sub>2</sub> <b>31</b>	R-NH-OH <b>32</b>	R-N=O <b>33</b>	R-N(O)=N-R <b>34</b>	R-NO <sub>2</sub> <b>35</b>
1 équivalent	CD <sub>3</sub> CN	-18°C	40%	25%	30%	5%	
2 équivalents	CD <sub>3</sub> CN	-18°C	traces	5%	70%	5%	20%
3 équivalents	CD <sub>3</sub> CN	-18°C					100%

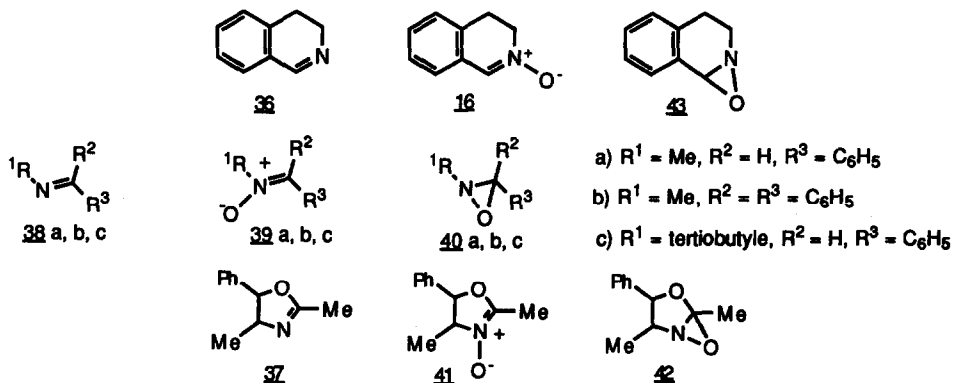
a) Rapport des produits déterminés par RMN<sup>1</sup>H. R=paratolyte

Un essai préparatif d'oxydation de la paratoluidine avec deux équivalents de sel d'oxaziridinium **1** dans le dichlorométhane à  $-50^{\circ}\text{C}$  a permis d'isoler 90% de nitrosoparatoluidine **33**. Avec trois équivalents de sel d'oxaziridinium **1**, on obtient après extraction 92% de paranitrotoluène **35**. L'oxydation de la N-hydroxyparatoluidine **32** par un équivalent de réactif dans le dichlorométhane à  $-10^{\circ}\text{C}$  conduit à 70% de nitrosoparatoluidine **33** isolée.

Il est à noter que l'oxydation de l'aniline par un, deux ou trois équivalents de réactif à  $-78^{\circ}\text{C}$  conduit à un mélange complexe de produits qui n'ont pas été identifiés. Seule l'oxydation du nitrosobenzène conduit quantitativement au nitrobenzène dans le dichlorométhane à température ambiante, avec un équivalent de réactif.

### Réaction avec les imines:

La réaction conduit à la nitrone correspondante.



Le tableau 6 rassemble les résultats obtenus avec un ou deux équivalents de réactif.

Tableau 6  
Action du sel d'oxaziridinium **1** sur les imines.

	<b>36</b>	<b>38 a</b>	<b>38 b</b>	<b>38 c</b>	<b>37</b>
1 éq. (b)	45% <b>16</b>	82% <b>39 a</b>	60% <b>39 b</b>	80% <b>39 c</b>	30% <b>41</b>
2 éq. (a)	88% <b>16</b>	90% <b>39 a</b>	85% <b>39 b</b>	30% <b>39 c</b>	40% <b>41</b> <sup>b</sup>

Réactions menées dans le dichlorométhane à 100 mmol/L à température ambiante. La disparition de l'oxygène actif est observée après 30 minutes lorsque la réaction est effectuée avec un équivalent de sel d'oxaziridinium et après 1h30 lorsque la réaction est effectuée avec deux équivalents. Chaque nitrone (**16**, **39**, **41**) est préparée par isomérisation en milieu acide de l'oxaziridine correspondante (**40**, **42**, **43**). a) Rendements en produits isolés. b) Proportions mesurées par RMN<sup>1</sup>H sur le mélange après lavages successifs à l'eau acidulée. L'imine de départ accompagne la nitrone. Dans le brut réactionnel, seul le sel d'iminium **2** est détecté.

## II) COMMENTAIRES

Le sel d'oxaziridinium **1** transfère son oxygène sur les substrats nucléophiles tels que les amines et les imines. En fonction de l'électrophilie du réactif, l'oxygène est transféré sur l'azote de ces fonctions. Une imine conduit donc à une nitrone alors qu'avec un peracide elle conduit en général à une oxaziridine<sup>(5)</sup>. Un sel d'oxaziridinium partage cette propriété avec les dioxiranes<sup>(6)</sup>. Il en est de même avec les sulfonyloxaziridines mais les transferts d'oxygène ne sont en général pas quantitatifs<sup>(6,7)</sup> et peuvent être accompagnés de la formation de diaziridine<sup>(4)</sup>.

L'utilisation du sel d'oxaziridinium permet la préparation de dérivés nitroso à partir d'amines primaires tout comme un percarbonate utilisé dans les conditions développées par Zajac<sup>(9)</sup> alors que les sulfonyloxaziridines donnent des réactions de transimination<sup>(7)</sup> et que les dioxiranes mènent en général aux dérivés nitro<sup>(7,8)</sup>.

La réaction étant poursuivie jusqu'à disparition de l'oxygène actif dans le milieu, avec certains substrats, en présence d'un équivalent de réactif, un haut rendement en produit N-oxygéné est obtenu. On observe la formation parallèle du sel d'iminium **2** dérivé du sel d'oxaziridinium **1**. C'est ainsi que certaines amines tertiaires comme la triéthylamine **4**, la N-méthylmorpholine **6** (tableau 1) conduisent aux N-oxydes **5** et **7** ou qu'une amine secondaire comme la dibenzylamine **19** peut conduire à l'hydroxylamine **20** correspondante (tableau 2), ou encore que les imines comme la N-méthyl-benzaldimine **38 a**, la N-tertiobutyl-benzaldimine **38 c**, conduisent aux nitrones **39 a** et **39 c** (tableau 6).

Cependant, avec d'autres substrats, en présence d'un équivalent de réactif, la réaction est incomplète bien que ce dernier ait été entièrement consommé. Le sel d'oxaziridinium **1** est donc intervenu concurremment dans d'autres réactions. Le sel d'oxaziridinium **1** peut être en partie déshydraté. Cette déshydratation qui reste peu importante avec certaines amines tertiaires examinées l'est plus avec la diméthylaniline **12** (tableau 1). Cette déshydratation qui fait intervenir une base selon le schéma 4<sup>(1)</sup> devient importante quand la basicité du substrat est voisine de sa nucléophilie.

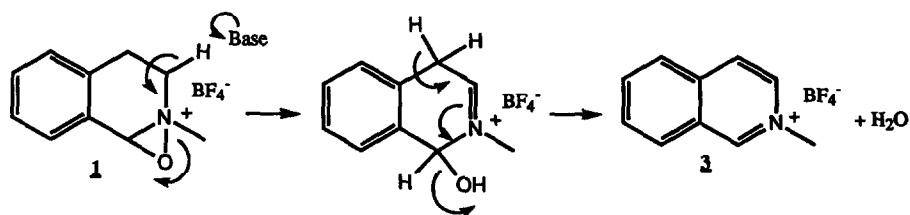


Schéma 4

Ceci est illustré par les résultats obtenus avec la diméthylaniline **12** dont l'azote est plus encombré et moins nucléophile que celui des autres amines du tableau 1.

Dans d'autre cas, le produit résultant du premier transfert d'oxygène réagit à son tour. Le bilan de la réaction résulte alors des vitesses relatives des deux étapes. C'est ce qui est observé avec la tétrahydroisoquinoléine **14** (tableau 2).

L'hydroxylamine **15** formée dans un premier temps réagit rapidement pour conduire à la nitrone **16** selon le schéma 5.

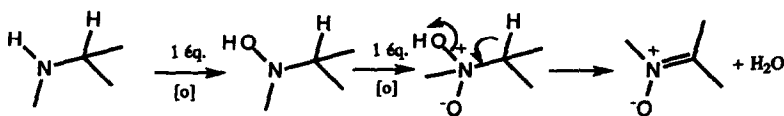


Schéma 5

Avec un seul équivalent de réactif, la réaction est incomplète: la nitrone est obtenue majoritairement avec un faible pourcentage en hydroxylamine. La nitrone est obtenue avec un bon rendement avec deux équivalents de réactif. Les nitrones **18** et **23** ont été préparées dans ces conditions (tableau 2). Les hydroxylamines sont généralement plus nucléophiles que les amines correspondantes et donc plus ou moins difficiles à obtenir par oxydation directe<sup>(10)</sup>. Le diméthyl-dioxirane permet dans certains cas bien précis une telle réaction<sup>(11)</sup>. Il est remarquable, pour des raisons non évidentes, que l'hydroxylamine dérivée de la dibenzylamine soit obtenue avec le sel d'oxaziridinium ou une sulfonyloxaziridine<sup>(7)</sup>.

De la même façon, l'hydroxylamine formée dans un premier temps à partir d'une amine primaire s'oxyde à son tour en dérivé nitroso qui se dimérise plus ou moins. Avec une amine aliphatique, l'oxydation ultérieure du dérivé nitroso en dérivé nitro est plus lente et non quantitative (tableaux 3 et 4). Avec une amine aromatique comme la toluidine **31**, le dérivé nitroso **33** et le dérivé nitro **35** peuvent être obtenus avec deux ou trois équivalents de réactif.

Dans d'autres cas cependant, avec un équivalent de réactif, la réaction est incomplète alors que le sel d'oxaziridinium est majoritairement désoxygéné. L'utilisation d'un excès de réactif permet en général d'augmenter le rendement, le sel d'oxaziridinium étant toujours totalement consommé. Par exemple le rendement en nitrone **16** à partir de l'imine dihydroisoquinoléique **36** peut être porté de 45 à 88% en utilisant deux équivalents de réactif (tableau 6). La désoxygénation du sel d'oxaziridinium sans transfert d'oxygène complet sur l'imine peut être due à la présence de la nitrone formée in situ. Ainsi, en présence de la nitrone **39 b**, le sel d'oxaziridinium perd son oxygène sans que cette dernière soit modifiée, alors qu'en son absence il est stable dans les mêmes conditions<sup>(12)</sup>. Par contre, avec la nitrone **39 c** dont l'oxygène est encombré par la proximité d'un groupement tertio-butyle, la perte en oxygène s'accompagne de la formation d'un dérivé nitrosé et d'un dérivé carbonylé. Celle-ci peut être interprétée selon le schéma hypothétique 6 par une fragmentation oxydative connue<sup>(13)</sup> du produit issu du transfert d'oxygène du sel d'oxaziridinium sur le carbone de la nitrone. Un résultat identique a été observé par D.R. Boyd lors de l'oxydation de diverses N-tertiobutyl-aldimines avec le diméthyl-dioxirane, pour laquelle le produit principal est l'aldéhyde correspondant, même en présence d'un excès de réactif<sup>(6)</sup>.



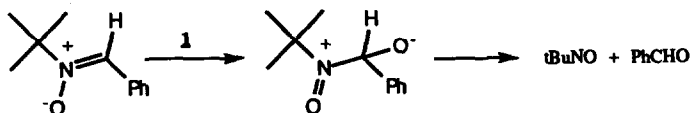


Schéma 6

Il paraît alors raisonnable de supposer qu'avec une nitrone dont l'oxygène n'est pas encombré, ce dernier intervienne dans la désoxygénation du sel d'oxaziridinium. Conformément à cette hypothèse, le sel d'oxaziridinium **1** devrait être également désoxygéné en présence d'un N-oxyde. Le sel d'oxaziridinium **1** est effectivement rapidement désoxygéné en présence du N-oxyde de triéthylamine sans que ce dernier ne soit apparemment altéré.

Le mécanisme de désoxygénation du sel d'oxaziridinium **1** par les nitrones ou les N-oxydes reste à établir. Un rapprochement peut être fait avec la perte d'oxygène actif fréquemment observée dans les réactions de transfert d'oxygène à partir des réactifs hydroperoxydiques, sans que l'oxygène perdu se retrouve sur les produits de la réaction. Cette perte est interprétée par la formation d'oxygène moléculaire<sup>(14)</sup>. La formation d'un intermédiaire de structure **a** réagissant selon le schéma 7 a été proposée pour rendre compte de la perte d'oxygène actif au cours de certaines époxydations<sup>(15)</sup>.



Schéma 7

Sans préjuger du mécanisme effectivement suivi, une réaction globale selon le schéma 8 pourrait rendre compte de la perte en oxygène dans le cas du sel d'oxaziridinium **1**.

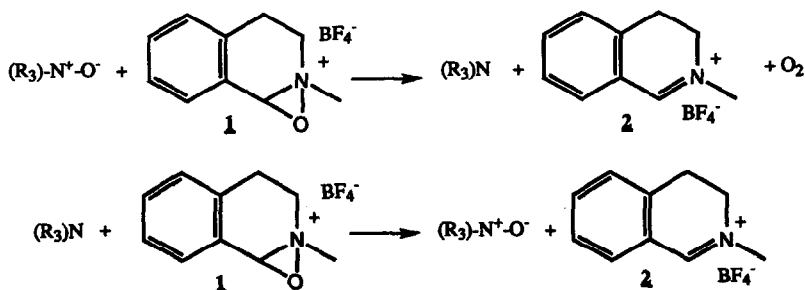


Schéma 8

Selon ce schéma, une quantité substoechiométrique de N-oxyde doit suffire pour désoxygéner le sel d'oxaziridinium **1**, ce qui a été effectivement observé

puisque 0,02 équivalent de N-Oxyde de triméthylamine consomme intégralement le sel d'oxaziridinium.

L'utilisation du sel d'oxaziridinium **1** dans un cycle catalytique à partir d'une quantité substoechiométrique de sel d'iminium **2** en présence d'oxone qui s'est avérée efficace pour l'obtention d'époxydes ou de sulfoxydes ne peut être appliqué à la préparation d'une nitrone à partir d'une imine. Dans les conditions de la réaction les imines réagissent rapidement avec l'oxone pour conduire à l'oxaziridine correspondante (voir partie expérimentale). En présence du sel d'iminium, la formation de nitrone est observée mais elle ne concurrence que partiellement la formation d'oxaziridine.

## CONCLUSION:

Un sel d'oxaziridinium peut être utilisé en concurrence avec les dioxiranes<sup>(16)</sup> et les sulfonyloxaziridines<sup>(17)</sup> pour transférer un oxygène sur les substrats azotés. Les avantages ou les inconvénients de ces réactifs seront à comparer à l'occasion de leur utilisation éventuelle dans des cas particuliers. Le domaine d'extension de la fonction oxaziridinium reste à être délimité. En particulier, il serait avantageux de disposer de sels d'oxaziridinium pouvant transférer efficacement leur oxygène sur les substrats nucléophiles basiques sans être réarrangés concurremment en iminium-carbinol.

## Remerciements:

Nous remercions l'équipe du Pr. Y. Langlois (Université de Paris Sud) pour nous avoir fourni l'oxazoline **37** et les données analytiques des dérivés **41** et **42** correspondants, et le Dr. L. Bohé pour sa participation à la préparation des dérivés de l'amine **30**.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion (F) sont pris en tube capillaire ou sous microscope avec un appareil Leitz-Wetzler. Les spectres de masse (SM) exprimés en m/s sont obtenus par impact électronique (70 eV) (IE) et par le procédé FAB. Les spectres RMN<sup>1</sup>H effectués à 200, 250 ou 300 MHz sont, pour les déplacements chimiques, exprimés en ppm par rapport au TMS et pour les constantes de couplage (J) en Hz. Les analyses par RMN<sup>1</sup>H des produits bruts de réaction sont effectuées sur le rapport entre les signaux caractéristiques des produits et le signal d'un produit de référence interne. On utilise généralement la tétraméthyl-2,2'-4,4'-3-pentanone ( $\delta$  entre 1 et 1,3 ppm en fonction des solvants), l'époxylibène ( $\delta$  entre 3,9 et 4) ou encore la diméthylsulfone ( $\delta$  entre 2,9 et 3). Les spectres RMN<sup>13</sup>C sont effectués à 50 ou 75 MHz, les déplacements chimiques exprimés en ppm par rapport au carbone du solvant. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le laboratoire de microanalyse du CNRS. Les données entre parenthèses correspondent aux analyses calculées. Les substrats et les échantillons de référence sont soit d'origine commerciale soit préparés selon les indications fournies dans le texte. Le tétrafluoroborate d'oxaziridinium **1** a été préparé par méthylation de l'oxaziridine correspondante et neutralisé selon la référence <sup>(1)</sup>.

**Action du sel d'Oxaziridinium 1:****Sur les amines tertiaires et la pyridine (tableau 1):****Essais analysés par RMN:**

Une solution de 0,05 mmole de substrat dans 0,5 ml d'acétonitrile deutérié est additionnée sous argon de 13 mg (1 équivalent) de sel d'oxaziridinium **1**. Les milieux réactionnels sont analysés par RMN<sup>1</sup>H pour la triéthylamine **4**, la diméthylaniline **12**, la N-méthylmorpholine **6** et l'isoquinoléine **10** et par RMN<sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H pour la pyridine **8**. Les spectres des différents N-oxydes sont conformes à ceux décrits dans la littérature<sup>(18)</sup> ou à des échantillons commerciaux (RMN<sup>1</sup>H: isoquinoléine N-oxyde **11**: 8,32 s (1H); Triéthylamine-oxyde **5**: 1,33 t (9H), 3,48 q (6H); N-méthylmorpholine-oxyde **7**: 3,22 s (3H); N-diméthylaniline-oxyde **13**: 3,52 s (6H); Pyridine-N-oxyde **9**: 7,4 m (3H), 8,5 m (2H); RMN<sup>13</sup>C: Pyridine-N-oxyde: 139,62 (C<sub>2</sub>), 128,84 (C<sub>3</sub>), 126,4 (C<sub>4</sub>).

**Essais préparatifs:** Une solution de 1 mmole de N-méthylmorpholine **6** dans 5 ml de chlorure de méthylène refroidi à -18°C dans un bain éthanol-glace est additionnée de 249 mg (1 mmole) de sel d'oxaziridinium **1**. Le milieu est laissé jusqu'à retour à température ambiante puis est dilué avec du chlorure de méthylène, lavé avec de l'eau acidulée, séché, évaporé à sec pour fournir 105 mg (90%) de N-oxyde de N-méthylmorpholine **7** dont les caractéristiques analytiques sont identiques à celles de la littérature<sup>(18)</sup>. De façon analogue, 1 mmole de N-diméthylaniline **12** fourni avec 2 mmoles de sel d'oxaziridinium **1** (498 mg) 108 mg (79%) de N-oxyde de N-diméthylaniline **13** (F = -150°C, lit<sup>(18)</sup> 152°C).

**Sur les amines secondaires (tableau 2):****Avec la tétrahydro-1,2,3,4-isoquinoléine **14** par exemple:**

A une solution de 133 mg de **14** dans 10 ml de dichlorométhane, refroidie à -5°C dans un bain de glace salé, sont additionnés, sous agitation, par portion, 498 mg (2 mmoles) de sel d'oxaziridinium **1**. L'agitation est poursuivie jusqu'à disparition de l'oxygène actif (test IK négatif, environ 2 minutes). Le milieu revenu à la température ambiante est évaporé à sec et trituré avec de l'acétate d'éthyle qui laisse le sel d'iminium **2** insoluble. La solution organique lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 5% (élimination de l'amine de départ) puis séchée et évaporée à sec laisse 115 mg (77%) de nitrone **16**<sup>(19)</sup>: F=137°C. Pour C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO, SM (IE): 147 (M<sup>+</sup>). RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 3,18 t, J=8 (2H, méthylène en 4); 4,2 t, J=8 (2H, méthylène en 3); 7,05 à 7,41 massif (4H, protons aromatiques); 7,7 s (1H, proton en 1). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1600 cm<sup>-1</sup> (νC=N); 910 cm<sup>-1</sup> (νNO). UV (éthanol): λ<sub>max</sub> 302 nm (lit<sup>(5)</sup>: 305 nm). Un échantillon de référence présentant les mêmes caractéristiques analytiques a été obtenu par isomérisation en milieu trifluoroacétique de l'oxaziridine correspondante préparée selon la référence<sup>(5)</sup>. Une solution de 147 mg d'oxaziridine (1 mmole) dans 10 ml de dichlorométhane est additionnée de 77 ml d'acide trifluoroacétique (1 mmole). Après une nuit, la solution est lavée à l'eau acidulée, séchée et évaporée à sec pour donner 128 mg (87%) d'un solide jaune pâle correspondant à la nitrone **16**.

De la même façon, mais avec 1 équivalent de sel d'oxaziridinium **1**, le mélange brut, analysé par RMN<sup>1</sup>H, contient 60% de l'amine de départ, 5% de l'hydroxylamine **15**<sup>(20)</sup> (3,98 s<sub>2</sub>H, protons en 1 et 7,4 s<sub>large</sub> 1H, proton échangeable) et 35% de la nitrone **16**.

Les amines **19** et **22** sont traitées d'une façon analogue pour donner selon la stoechiométrie de la réaction, l'hydroxylamine **20**<sup>(21)</sup>: F= 121°C; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 3,78 s (4H, CH<sub>2</sub>), 5,82 s (1H, OH), de 7,1 à 7,35 m (10H, aromatiques) ou la nitrone **21**<sup>(22)</sup>: F=80°C; UV(méthanol): λ<sub>max</sub>=294 nm; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 5 s (2H, CH<sub>2</sub>), de 7 à 7,5 massif (9H, aromatiques), 8,05 m (1H, aromatique), 8,32 s (1H, proton iminique); ou encore la nitrone **23**<sup>(23)</sup>: UV(éthanol): λ<sub>max</sub>: 289 nm; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): 1,34 d (6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,58 s (9H, tertibutyle), 2,65 sd (1H, isopropyle), 5,82 d J=5 (1H, proton iminique).

La morpholine **17** est traitée avec 2 équivalents de sel d'oxaziridinium **1** selon le protocole décrit par ZAJACK<sup>(7)</sup> modifié comme suit: la solution réactionnelle, avant l'adjonction du fumarate d'éthyle est concentrée de moitié provoquant la précipitation du sel d'iminium **2** généré par le transfert d'oxygène et permettant ainsi son élimination du milieu par filtration. 1 mmole (87 mg) de morpholine **17** donne dans ces conditions 102 mg (55%) d'un solide jaune correspondant au cycloadduit<sup>(24)</sup>: RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): 1,27 t (3H, méthyle); 1,35 t (3H, méthyle); 2,81 à 4 m (7H, protons du cycle morpholinique et un CH); 4,1 m (1H, proton en 3 du cycle morpholinique); 4,2 d (4H, méthylènes); 4,8 d (1H, proton en α de l'oxygène et du carboxylate).

**Sur les amines primaires:****Avec la tertibutylamine **24** (Tableau 3):**

Trois réactions sont effectuées parallèlement à 0°C dans le deutériochloroforme (0,5 ml) avec 11 μl (0,1 mmole) de tertibutylamine, 9 mg (0,1 mmole) de diméthylsulfone (référence interne) et le sel d'oxaziridinium **1**: 25 mg (0,1 mmole)

pour la première; 50 mg (0,2 mmole) pour la deuxième; 75 mg (0,3 mmole) pour la troisième. Les solutions se colorent instantanément en bleu turquoise (dérivé nitroso). Après deux heures et deux jours, des aliquotes sont analysées par RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3, les pourcentages étant mesurés par rapport d'intégration en fonction de la référence interne. Les signaux observés comparés à ceux de la littérature<sup>(7,25)</sup> sont consignés dans le tableau 7.

Tableau 7

Caractéristiques RMN des produits d'oxydation successifs de la tertibutylamine dans CDCl<sub>3</sub>

Données RMN	tBu-NH <sub>2</sub>		tBu-NO		(tBu-NO) <sub>2</sub>		tBu-NO <sub>2</sub>	
<b>H<sup>1</sup></b>								
Expérimental	1,17		1,25		1,51		1,58	
Littérature	1,15		1,2		1,51		1,6	
<b>C<sup>13</sup></b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>QN</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>QN</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>QN</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>QN</b>
Expérimental	31,67	47,95	24,36	95,42	23,09	73,43	27,83	90,27
Littérature	32,40	42,7	25,2	95,9	23	76,3	27,7	84,9

**Essai préparatif:** Une solution de 73 mg de tertibutylamine (1 mmole) dans 10 ml de dichlorométhane est additionnée à -15°C (éthanol-glace) de 747 mg (3 mmoles) de sel d'oxaziridium 1. Après trois jours (temps nécessaire pour la disparition de l'oxygène actif), le milieu est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 5% puis évaporée à sec pour laisser 75 mg d'un solide jaune pâle composé de nitrosodimère (80%) et de méthyl-2-nitropropane (20%) (analyse par RMN). Une aliquote prélevée en fin de réaction, évaporée à sec permet d'identifier par RMN<sup>1</sup>H 90% de sel d'iminium 2 et 10% de sel d'isoquinolinium 3.

**Avec la benzylamine 29 (Tableau 4):**

Dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'essai comparatif avec la tertibutylamine sont obtenus après 2 jours 100 mg d'un solide blanc dont la recristallisation dans l'acétone après lavage avec une solution à 10% d'acide chlorhydrique fournit 51% de nitrosodimère ( $\alpha,\alpha$ -azodioxyltoluène)<sup>(26)</sup>. F: 120°C (lit. 116-118°C); UV:  $\lambda_{max}$ (éthanol) 295 (lit. 296); RMN<sup>1</sup>H (200MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5,4  $\delta$  (4H, méthylène benzylique); 7,3  $\delta$  (10H, protons aromatiques). Le produit brut analysé par RMN<sup>1</sup>H contient 80% de nitrosodimère et 20% de benzaldoxime (singulet à 8,35 ppm correspondant au signal obtenu avec un échantillon de benzaldoxime préparé par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le benzaldéhyde).

**Avec la 1-Phényl-2-propylamine 30 (tableau 4):**

Dans les mêmes conditions que celles décrites pour la tertibutylamine mais avec 2 éq de sel d'oxaziridium 1 et à 0°C. L'oxygène actif est consommé en 15 mn. Un spectre de RMN<sup>1</sup>H dans l'acétonitrile deutérié du brut de réaction permet d'identifier le sel d'iminium 2, le sel d'isoquinolinium 3 étant absent, et un mélange d'oxime et de dérivé nitrosodimère. Après lavage à l'eau et évaporation, il reste un résidu composé de l'oxime et du nitrosodimère, identifiés et comparés à des échantillons de référence, par RMN<sup>1</sup>H, dans le rapport 1/1. L'action de trois équivalents de sel d'oxaziridium dans les mêmes conditions conduit à un mélange de nitrosodimère et de dérivé nitré (1-phényl-2-nitro-propane) dans le rapport 7/3.

L'action d'une mmole (249 mg) de sel d'oxaziridium 1 sur une solution dichlorométhylénique (20 ml) contenant 1 mmole (151 mg) de N-hydroxy-1-phényl-2-propylamine à 0°C sous atmosphère d'argon donne après cinq minutes 128 mg (42%) de nitrosodimère (112 mg après recristallisation dans l'éther de pétrole) dans un mélange cis-trans. L'hydroxylamine de départ a été préparée par réduction au cyanoborohydrure de sodium dans le méthanol à pH 3<sup>(27)</sup> de l'oxime correspondante. Dans les mêmes conditions, l'action de deux équivalents de sel d'oxaziridium 1 donne après 48 heures (temps nécessaire pour observer la disparition de l'oxygène actif), 110 mg de cristaux jaunes-orangés pour lesquels l'analyse RMN révèle un mélange de nitrosodimère et de dérivé nitro dans un rapport 6/4.

Les RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des échantillons de référence ont les caractéristiques suivantes :

Oxime de la 1-phényl-2-propanone ( préparée par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la 1-Phényl-2-propanone dans un rapport cis-trans 1/2): (1,83  $\delta$  (3H, méthyle de l'isomère cis); 1,85  $\delta$  (3H méthyle de l'isomère trans); 3,52  $\delta$  (2H protons benzyliques de l'isomère trans); 3,76  $\delta$  (2H protons benzyliques de l'isomère cis); 7,3 massif (5H protons aromatiques).

1-Phényl-2-nitropropane: 1,52 d, J = 6 Hz (3H méthyle); 3,15 qd (2H système AB dédoublé, protons benzyliques); 4,72 m (1H, proton en  $\alpha$  du nitro); 7,3 massif (5 H protons aromatiques). Il a été préparé par action du nitroéthane sur le benzaldéhyde, puis réduction au borohydrure de sodium dans le DMSO(28).

N-Hydroxy-1-phényl-2-propanamine: F: 57°C; Pour C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO, PM=151 : Analyse: C: 71,62 (71,53); H: 8,66 (8,67); N: 9,52 (9,26); O: 10,74 (10,58); IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3580 (νOH); 3270 (νNH); RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): 17,194 (méthyle); 34,411 (CH<sub>2</sub>); 57,792 (CH) de 125,831 à 138,578 (carbones aromatiques).

1-phényl-2(α,α-azodioxy)-propane (nitrosodimère mélange cis/trans): Pour C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PM=298; Analyse: C: 72,06 (72,44); H: 7,33 (7,43); N: 9,13 (9,38); O: 10,67 (10,72). SM (FAB): 298 (M<sup>+</sup>); (IE): 149 (monomère); 119 (monomère-NO). RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,2 d (3H, J=6, CH<sub>3</sub>); 1,3 d (3H, J=6, CH<sub>3</sub>); 2,72 et 3,12 m (2H et 2H, 2 systèmes AB dédoublés, CH<sub>2</sub>); 5,5 m (1H et 1H, CH); 7,28 massif (10H, protons aromatiques). RMN<sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16,709 et 16,703 (CH<sub>3</sub>); 39,499 et 39,503 (CH<sub>2</sub>); 63,676 et 63,687 (CH); de 127,22 à 137,085 (carbones aromatiques).

#### Avec la paratoluidine 31 (tableau 5):

Trois essais suivis par RMN<sup>1</sup>H ont été effectués dans l'acétonitrile deutérié (0,5 ml) avec 11 mg (0,1 mmole) de paratoluidine 31 et soit 25 mg (0,1 mmole), soit 50 mg (0,2 mmole), et 75 mg (0,3 mmole) de sel d'oxaziridinium 1. Les résultats sont consignés dans le tableau 5. Des échantillons de référence ont été préparés et leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 8(31).

Tableau 8

Données analytiques des différents produits d'oxydation de la paratoluidine.

	p-toluidine	p-tolyhydroxylamine	p-nitrosotoluène	azoxy-p-toluidine	p-nitrotoluène
Point de Fusion	42°C		49°C	71°C	54°C
IR (CCl <sub>4</sub> ) cm <sup>-1</sup>	3410 et 1312	3608 et 3380	1600	1420	1540 et 1360
-CH <sub>3</sub>	2,2 ppm	2,35 ppm	2,45 ppm	2,39 et 2,41 ppm	2,48 ppm
RMN <sup>1</sup> H arom.	6,6 et 6,95 ppm 2 d J= 8Hz	6,83 et 7,1 ppm 2 d J= 9Hz	7,4 et 7,75 ppm 2 d J= 8Hz	7,27 et 8,13 ppm d et qd J= 7 et 1,5Hz	7,32 et 8,1 ppm d et dt J= 9,5 et 2Hz

La paratolyhydroxylamine 32 accompagnée de 10% de nitroso correspondant 33 est préparée par réduction du paranitrotoluène par le zinc métal en présence de chlorure d'ammonium dans l'eau selon le protocole de KAMM(29) avec 70% de rendement.

Le nitrosotoluène 33 est préparé par action d'un équivalent de sel d'oxaziridinium 1 sur le mélange obtenu précédemment.

Le dérivé azoxy 34 est préparé par réduction du nitrotoluène à 60°C par du mannose avec 40% de rendement selon le protocole de NEWBOLD(30).

Le paranitrotoluène 35 est commercial. L'ensemble des caractéristiques de ces différents échantillons correspondent aux données de la littérature(31).

**Essais préparatifs:** Préparation du paranitrosotoluène: Une solution de 107 mg (1mmole) de paratoluidine dans 10 ml de dichlorométhane est placée à -50°C. On ajoute alors 498 mg (2 mmoles) de sel d'oxaziridinium 1 et on laisse sous agitation jusqu'au retour à la température ambiante (un test IK est alors négatif), la solution a pris une coloration verte intense. Après deux lavages successifs à l'eau acidulée puis évaporation à sec, on obtient 110 mg (90%) de paranitrosotoluène dont les caractéristiques (F=49°C; RMN<sup>1</sup>H: 2,44 g (CH<sub>3</sub>) sont conformes à celles de la littérature(31).

L'action sur 123 mg (1 mmole) du mélange hydroxylamine/nitroso:9/1 de 249 mg (1 mmole) de sel d'oxaziridinium 1 dans le dichlorométhane à -18°C, donne après lavage et évaporation à sec 85 mg (70%) de paranitrosotoluène possédant les mêmes caractéristiques que précédemment.

Préparation du paranitrotoluène: une solution de 107 mg (1 mmole) dans 10 ml de dichlorométhane est placée à 0°C. On ajoute alors en une seule portion 3 équivalents de sel d'oxaziridinium 1. Après 10 heures, l'oxygène actif a disparu du milieu réactionnel et on lave la solution avec de l'eau acidulée (10% d'acide chlorhydrique). On obtient après séchage et évaporation à sec 126 mg (92%) d'un solide dont les caractéristiques analytiques sont conformes à celle d'un échantillon commercial de paranitrotoluène.

**Sur les imines (Tableau 6):**

Les différentes imines ont été préparées selon des protocoles décrits dans la littérature: les imines **38 a, b, c** sont obtenues par condensation du dérivé carbonyle en excès sur l'amine correspondante<sup>(32)</sup> et l'imine **36** est obtenue par réaction de RUSCHIG<sup>(33)</sup> sur la tétrahydro-1,2,3,4-isoquinoléine<sup>(1)</sup>.

**Procédé:**

Une solution de 1 mmole d'imine dans 10 ml de chlorure de méthylène est additionnée de 2 mmoles (498 mg) de sel d'oxaziridinium **1** à température ambiante sous atmosphère d'argon. La réaction est poursuivie jusqu'à disparition de l'oxygène actif (1h à 1h30). Le sel d'iminium **2** formé est accompagné de 10 à 20% de sel d'isoquinolinium **3** (analyse RMN<sup>1</sup>H d'une aliquote du milieu réactionnel). Le milieu lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%, séché et évaporé laisse un résidu de nitrone correspondante pratiquement pure et identifiée après recristallisation à un échantillon de référence.

Oxydation de l'oxazoline **37**: 0,5 mmole d'oxazoline sont placées dans 5ml de dichlorométhane anhydre sous atmosphère d'argon. On ajoute en une seule portion 125 mg (1 éq.) ou 250 mg (2 éq.) de sel d'oxaziridinium **1**. Après quelques minutes, l'oxygène actif a disparu du milieu réactionnel qui est évaporé à sec, puis trituré à l'éther. On retrouve dans la phase étherée un mélange de N-oxyde d'oxazoline **41** et de produit de départ. La proportion de N-oxyde est déterminée par RMN<sup>1</sup>H. On note que l'adjonction du réactif par petites portions donne pour seul produit l'oxazoline de départ.

Les nitrones de références **16**, **39 a, b, c** ont été préparées par isomérisation à 0°C dans le dichlorométhane des oxaziridines **40 a, b, c** correspondantes<sup>(5)</sup>. L'isomérisation de l'oxaziridine **42** en nitrone **41** est obtenue par un passage sur silice<sup>(33)</sup>. Les oxaziridines **40**, **42** et **43** sont obtenues à partir des imines correspondantes par action de l'acide métachloroperbenzoïque à 80% dans le méthanol à 0°C. De meilleurs rendements en oxaziridines isolées peuvent être obtenus par action de l'oxone dans des conditions déjà décrites<sup>(2,3)</sup> (Tableau 9). Leurs données analytiques correspondent à celles de la littérature<sup>(32,34,35)</sup>.

Oxaziridine **42**: RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): 0,68 **d** (3H, méthyle en 4); 1,95 **s** (3H, méthyle en 2); 3,95 **m** (1H, proton en 4); 5,2 **m** (1H, proton en 5); 7,3 **m** (5H, phényle en 5).

**Tableau 9**

Action de l'oxone sur les imines **36** à **38** dans un mélange acétonitrile/eau/NaHCO<sub>3</sub><sup>(2)</sup>

	<b>36</b>	<b>38 a</b>	<b>38 b</b>	<b>38 c</b>	<b>37</b>
Temps	35 mn	30 mn	45 mn	30 mn	1 heure
Rendement	92% <b>43</b>	98% <b>40 a</b>	88% <b>40 b</b>	90% <b>40 c</b>	93% <b>42</b>

La nitrone **16** est décrite dans le paragraphe concernant l'oxydation des amines secondaires.

N-méthyl-benzaldimine-oxyde **39 a**<sup>(36)</sup>: F=83°C (Litt<sup>(36)</sup>= 84-86°C); UV(éthanol): λ<sub>max</sub>: 282 nm (Litt<sup>(37)</sup>= 282 nm); RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,8 **s** (3H, méthyle); 7,32 **m** (4H); 8,2 **dd** (2H).

N-tertiobutyl-benzaldimine-oxyde **39 c**<sup>(26)</sup>: F=132°C (Litt=135-137°C); UV(éthanol): λ<sub>max</sub>: 295 nm; RMN<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 80 MHz): 1,61 **s** (9H, tertibutyle); 7,49 **m** (3H, aromatiques); 7,96 **s** (1H, proton iminique); 8,42 **m** (2H, protons aromatiques).

N-méthyl-diphényl-nitronne **39 b**<sup>(38)</sup>: F=110°C (Litt= 107-108°C); UV(éthanol): λ<sub>max</sub>:290nm; RMN<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 80 MHz): 3,66 **s** (3H, N-méthyle); de 7,32 à 8,06 **massif** (10H, protons aromatiques).

N-oxyde d'oxazoline **41**<sup>(34)</sup>: RMN<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>Cl, 250 MHz): 1,05 **d** (3H, méthyle en 4); 2,35 **s** (3H, méthyle en 2); 4,5 **m** (1H, proton en 4); 5,86 **m** (1H, proton en 5); 7,3 **m** (5H, phényle en 5).

**Sur les N-Oxydes et les nitrones:****Sur le N-Oxyde de triméthylamine:**

A 10 ml d'une solution acétonique de sel d'oxaziridinium **1** (125 mg, 0,5 mmole), on ajoute 0,5 mmole (55 mg, 1 équivalent) de N-Oxyde de triméthylamine séché une nuit sous vide en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La réaction est instantanée et très exothermique. Une analyse RMN<sup>1</sup>H dans l'acétonitrile deutéré du brut réactionnel révèle outre la présence quantitative du N-Oxyde de triméthylamine, 85% du sel d'iminium **2** et 15% du sel d'isoquinolinium **3**.

La réaction est reprise comme suit: A 10 ml d'une solution acétonique de sel d'oxaziridinium **1** (125 mg, 0,5 mmole), on ajoute 1 mg (0,01 mmole, 0,02 équivalent) de N-Oxyde de triméthylamine. La réaction est beaucoup plus lente (48 heures) et on constate un dégagement gazeux dont on mesure le volume à la température de 20°C. Après 60 heures, l'analyse RMN<sup>1</sup>H du brut réactionnel révèle la présence de 50% de sel d'isoquinolinium **3** et 50% de sel d'iminium **2** soit 0,25 mmole. Le volume du dégagement gazeux mesuré est de 3,2 ml correspondant à 0,14 mmole (le volume théorique calculé selon le schéma hypothétique **7** à partir du nombre de mole de sel d'iminium **2** formé est de 0,125 mmole).

**Sur la nitrone N-méthyl-diphényle **39 b**:**

Le même protocole effectué avec 1 équivalent de nitrone **39 b** donne après une heure (temps nécessaire pour constater la disparition de l'oxygène actif) la nitrone de départ accompagnée de 60% de sel d'isoquinolinium **3** et 40% de sel d'iminium **2**.

**Sur la nitrone de la N-tertiobutyl-benzaldimine **39 c**:**

Le même protocole effectué avec 1 équivalent de nitrone **39 c** donne après deux heures (temps nécessaire pour constater la disparition de l'oxygène actif) 32,5% de sel d'isoquinolinium **3** et 67,5% de sel d'iminium **2** d'une part, et d'autre part 40% de nitrone de départ et 60% d'un mélange de nitrosotertiobutylamine et de benzaldéhyde dans un rapport 1/1.

**REFERENCES:**

- Hanquet G.; Milliet P.; Lusinchi X. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 423-440.
- a) Hanquet G., Milliet P., Lusinchi X. *C.R.Acad.Sci.Paris S II* **1991**, *313*, 625-629. b) Hanquet G., Milliet P., Lusinchi X. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3941-3944.
- Hanquet G., Lusinchi X. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5299-5302.
- Milliet P., Picot A., Lusinchi X. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4201-4208
- a) Ogata Y., Sawaki Y. *J.Amer.Chem.Soc.* **1973**, *95*, 4687-4692. b) Ogata Y., Sawaki Y. *Ibid.* 4692-4698.
- Boyd D.R., Coulter P.B., Mc Guckin M.R., Sharma N.D., Jennings W.B., Wilson V.E. *J.Chem.Soc. Perk trans I* **1990**, 301-306.
- Zajac W.W., Walters T.R., Darcy M.G. *J.Org.Chem.* **1988**, *53*, 5856-5860.
- Zabrowski D.L., Moormann A.E., Beck K.R. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4501-4504.
- Zajac W.W., Walters T.R., Woods J.M. *Synthesis* **1988**, 808-810.
- Boyer J.H. *Chem.Rev.* **1980**, *80*, 495-561.
- a) Wittman M.D., Halcomb R.L., Danishefsky S.J. *J.Org.Chem.* **1990**, *55*, 1981-1983. b) Murray R.W., Singh M. *Synth. Comm.* **1989**, *19*, 3509-3522.
- Hanquet G. Thèse de l'Université de Paris Sud, 1993, 33-36.
- Alazard J.P., Dadoun A., Lusinchi X. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1525-1540.
- a) Roberts J.L., Morrison M.M., Sawyer D.T. *J.Amer.Chem.Soc.* **1978**, *100*, 329-330. b) Wilshire J., Sawyer D.T. *Acc.Chem.Res.* **1979**, *12*, 105-118. c) Goodman J.F., Robson P., Wilson E.R. *J.Chem.Soc. Trans Faraday* **1962**, *58*, 1846-1849. d) Payne G.B., Williams P.H. *J.Org.Chem.* **1961**, *26*, 651-659. e) Wiberg K.B., *J.Amer.Chem.Soc.* **1953**, *75*, 3961-3964.
- Dryuk V.G. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2855-2872.
- Davies F.A., Sheppard A.C. *Tetrahedron Report* **1989**, 5703-5742.
- Adam W., Curci R., Edwards J.O. *Acc.Chem.Res.* **1989**, *22*, 205-211.

18. a) Bravo R., Laurent J.P. *J.Chem.Res. Miniprint* **1983**, 711-718. b) Gallopo A.R., Edwards J.O. *J.Org.Chem.* **1981**, *46*, 1684-1688. c) Wansler T., Nielsen J.J., Pedersen E.J., Schaumberg K. *J.Mag.Res.* **1978**, *31*, 177-183. d) Edward J. T., Whiting J. *Can.J.Chem.* **1971**, *49*, 3502-3514.
19. Thesing J., Mayer H. *Liebig's Ann.Chem.* **1957**, *609*, 46-57.
20. Stamm H., Hoenicke J. *Arch. Pharm.* **1974**, *307*, 340-348.
21. a) Katritzky A.R., Yannakopoulou K., Lue P., Rasala D., Urogdj L. *J.Chem.Soc.Perk.Tr. I*, **1989**, 225-233. b) Bilolski A.J., Ganem B. *Synthesis* **1983**, *7*, 537-538.
22. Fenselau A.H., Hamamura E.H., Moffat J.G. *J.Org.Chem.* **1970**, *35*, 3548-3552.
23. Christensen D., Jorgensen K. A. *J.Org.Chem.* **1989**, *54*, 126-131.
24. Shono T., Matsumara Y., Inoue K. *J.Org.Chem.* **1986**, *51*, 549-551.
25. a) Calder A., Forrester A.R., Hepburn S.P. *Org.Synth.* **1972**, *52*, 77-81. b) Stowell J.C. *J.Org.Chem.* **1971**, *36*, 3055-3057.
26. Emmons W.D. *J.Amer.Chem.Soc.* **1957**, *79*, 6522-6526.
27. Borch R.F., Bernstein M.K., Dupontdurst H. *J.Amer.Chem.Soc.* **1971**, *93*, 2897-2904.
28. a) Cherest M., Lusinchi X. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3825-3840. b) Aizpurva J.M., Oiarbide M. Palomo C. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5365-5368.
29. Kamm O. *Org.Synth. Coll.Vol.* **1932**, *1*, 445-450.
30. Newbold B.T., Leblanc R.P. *J.Chem.Soc.* **1965**, 1547-1551.
31. a) Katritzky A.R., Krog H.J., Topson R.D. *J.Amer.Chem.Soc.* **1976**, *98*, 1306-1309. b) Maruyama K., Tanikaga R., Goto R.J. *Bull.Chem.Soc.Jap.* **1964**, *37*, 1893-1894. c) Bowie J.H., Cooks R.G., Lewis J.E. *Aust.J.Chem.* **1967**, *20*, 1601-1611. d) Bowie J.H., Cooks R.G. *J.Chem.Soc.* **1965**, 1547-1553.
32. a) Jennings W.B., Wilson V.E., Boyd D.R., Coulter P.B. *J.Org.Magn.Res.* **1983**, *21*, 279-283. b) Morreti I., Torre G. *Synthesis* **1970**, 141-145.
33. Ruschig H. *Chem Ber.* **1955**, *88*, 883-894.
34. Berranger T., André-Barrès C., Kobayakawa M., Langlois Y. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5079-5082.
35. Montanari F., Moretti I. Torre G. *Gazz.Chim.Ital.* **1973**, *103*, 681-687.
36. Inouye Y., Hara J., Kakisawa H. *Chem.Lett.* **1980**, 1407-1410.
37. Kubota T., Yamakawa M., Mori Y. *Bull.Chem.Soc.Jap.* **1963**, *36*, 1552-1572.
38. Hajipour A.R., Pyne S.G. *J.Chem.Res. (S)* **1992**, 388-392.

(Received in Belgium 21 March 1994; accepted 23 August 1994)