

**2H-AZIRINES EN MILIEU ACIDE**  
**FORMATION ET REACTIVITE D' $\alpha$ -IMINOCARBENIUMS**

R. FLAMMANG\*, S. LACOMBE\*\*, A. LAURENT\*\*, A. MAQUESTIAU\*, B. MARQUET\*\* et S. NOVKOVA\*\*<sup>+</sup>

\* - Université de l'Etat - Faculté des Sciences, Service de Chimie Organique  
19, Avenue Maistriau 7000 MONS (Belgique)

\*\* - Université Claude Bernard-Lyon I - Lab. de Chimie Organique 3 - UA CNRS 467  
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69622 VILLEURBANNE CEDEX (France)

(Received in France 12 May 1985)

**Résumé** - La protonation d'azirines est étudiée en solution et par ionisation chimique en phase gazeuse. L'ouverture de l'ion azirinium conduit à la formation d' $\alpha$ -iminocarbéniums dont la réactivité est étudiée. Par spectrométrie de masse (technique CID-MIKE), leur réarrangement en ion nitrilium a été démontré. Cet ion a pu être obtenu en solution.

**Abstract** - Reactivity of protonated azirines is studied in solution and by chemical ionisation in the gaseous phase. Azirinium ion produces an  $\alpha$ -iminocarbonium ; its reactivity is studied. Mass spectrometry (CID- MIKE technic) proves the rearrangement of the  $\alpha$ -iminocarbonium in a nitrilium ion. This nitrilium can also be obtained in solution.

**I N T R O D U C T I O N**

Au cours des dix dernières années, de nombreux travaux ont été réalisés sur la réactivité des azirines. Les réactions photochimiques permettent, par coupure de la liaison  $C_2C_3$ , la formation de dipole-1,3 ; les réactions thermiques produisent des vinylnitrènes par coupure de la simple liaison  $N_1C_2$  ; l'addition de nucléophile a lieu sur la double liaison  $C_3N_1$  (1). Par contre, les réactions en milieu acide sont moins bien connues (2) et le mécanisme de l'ouverture des ions aziriniums (schéma 1) dépend à la fois de la nature des substituants portés par le carbone  $C_2$  et du milieu réactionnel. L'ion azirinium  $AH^+$  peut évoluer, soit par coupure de la simple liaison  $N_1C_2$  pour former un

<sup>+</sup> - Stage postdoctoral financé par le C.N.R.S. que nous remercions - Adresse actuelle :  
Institut de Chimie Organique  
Académie Bulgare des Sciences  
1113 SOFIA (Bulgarie).

$\alpha$ -iminocarbénium, soit par addition d'un nucléophile sur le carbone  $C_3$ .

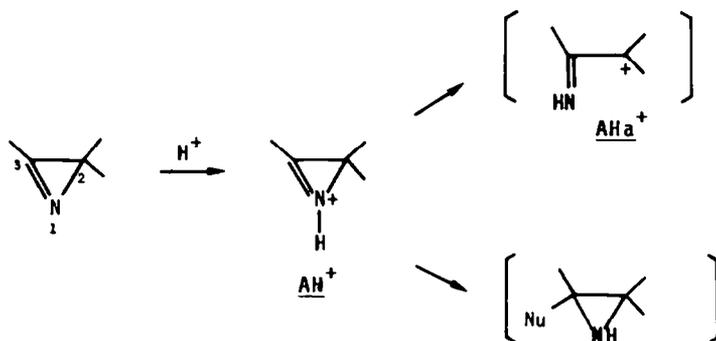


Schéma I

Par exemple, la diméthyl-2,2 phényl-3 azirine 1 (schéma II), traitée par l'acide perchlorique, évolue suivant l'un ou l'autre de ces deux mécanismes, selon la nature du nucléophile utilisé. En présence de méthanol, la liaison  $C_2N_1$  n'est pas rompue ; après protonation, il y a addition du nucléophile sur l'atome de carbone  $C_3$ . Par contre, en présence d'acétone, la liaison  $C_2N_1$  est rompue ; la formation de l'oxazoline ainsi obtenue (schéma II) est interprétée comme résultant de l'addition du nucléophile sur un  $\alpha$ -iminocarbénium (3).

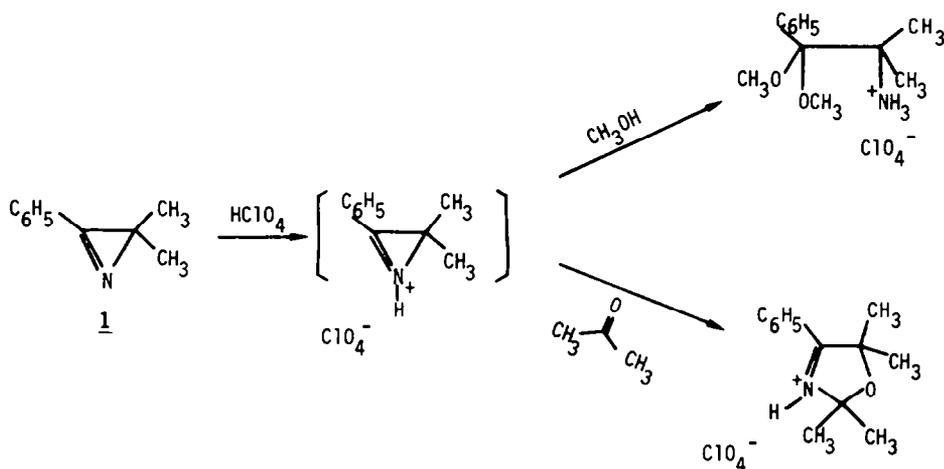


Schéma II

La formation d'un ion carbénium a aussi été invoquée par DEYRUP et SZABO (4) lors de l'alkylation de la diphenyl-2,3 azirine par le triflate de méthyle, ainsi que par HANSEN et BADER (5) lors de l'addition de nitrile en présence d'éthérate de trifluorure de bore sur plusieurs azirines. L'obtention d'un tel carbénium est défavorisée par la présence de la double liaison CN qui constitue un groupe électroattracteur ; par contre, la tension introduite par le cycle azirine doit faciliter sa formation.

CHARPENTIER-MORIZE et coll. (6a,b,c) ainsi que BEGUE (7) ont montré l'intérêt théorique et pratique de l'obtention des  $\alpha$ -acyl carbéniums. Leurs résultats



L'évolution des ions aziriniums issus de 1 et 3 est donc très différente. Rappelons que les travaux de GUEDJ et coll. (10) ont montré que, dans les mêmes conditions, les 2H-azirines, non substituées sur le carbone C<sub>2</sub> ou substituées par un groupe attracteur, fournissent uniquement des difluoroamines. Remarquons que la formation de la fluorocétone 2 peut aussi s'interpréter par la séquence décrite dans le schéma V, séquence qui ne fait pas intervenir un α-iminocarbénium.

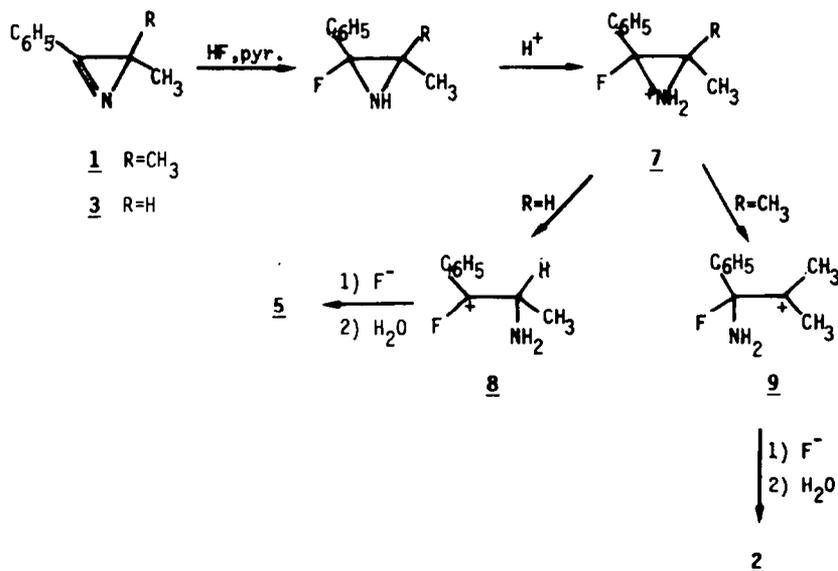


Schéma V

Dans cette hypothèse, la formation de 5 ou de 2 résulterait de la différence de stabilité des ions 8 ou 9. Cependant, les travaux d'OLAH et coll. (11) ont montré que les ions halogénocarbéniums tels que 8 sont stabilisés par l'halogène et que cette stabilisation est plus importante avec le fluor qu'avec les autres halogènes. D'après Olah, l'effet stabilisateur du fluor est du même ordre de grandeur que celui d'un méthyle. Il en résulte que la présence du phényle rend l'ion 8 plus stable que l'ion 9 ; l'ouverture du fluoroaziridinium 7 conduirait donc à l'ion 8 que R soit un hydrogène ou un groupe méthyle.

Pour mettre en évidence de façon non ambiguë la formation d'α-iminocarbéniums de structure  $\text{AHa}^+$  (schéma I), nous avons réalisé les expériences décrites ci-après.

Les ions α-iminocarbéniums étant peu stables, nous avons tout d'abord cherché à réaliser des réactions de cyclisation, de Friedel et Crafts ou des réarrangements ; puis, nous avons étudié leur évolution, en absence de nucléophile, en phase gazeuse et en solution.

a) Soumise à différents traitements acides, l'azirine 10 (schéma VI) n'a jamais conduit à la cétone 11 dont la formation résulterait d'une réaction de cyclisation de l'α-iminocarbénium  $\text{10Ha}^+$  sur le noyau aromatique. Les seuls composés identifiables sont ceux obtenus par action de l'éthérate de

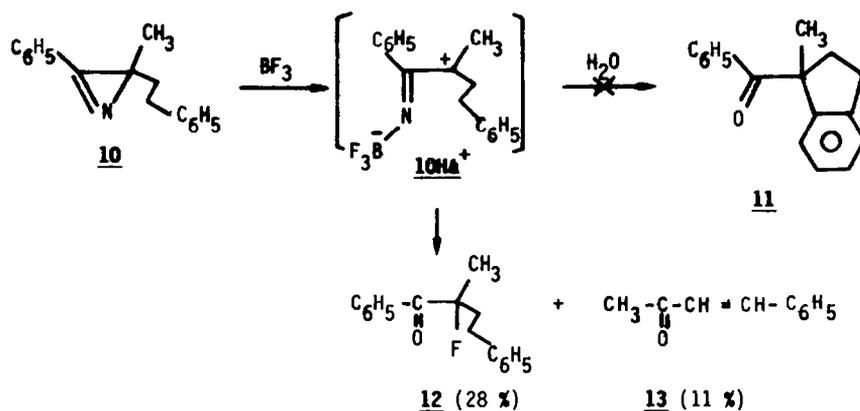


Schéma VI

trifluorure de bore, à savoir la fluorocétone 12 et la benzylidène acétone 13.

En série stéroïde, il est connu que le méthyl-18 migre très facilement sur un carbénium en C<sub>17</sub>. Nous avons donc soumis à l'action du réactif de Olah l'azirine 14 pour essayer de produire le réarrangement rapporté dans le schéma VII (14 → 14Ha<sup>+</sup> → 15). Effectivement, après hydrolyse, seul l'hydroxy-3 β céto-20 méthyl-17 β 18 norprégnadiène-5,13 15 est isolé. L'obtention

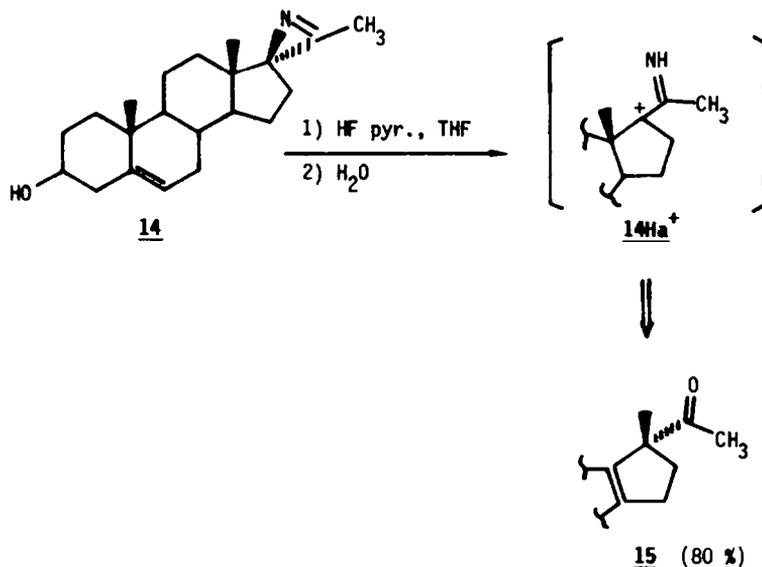
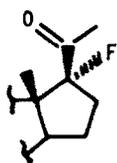


Schéma VII

de 15 est donc bien en faveur de la formation d'un α-iminocarbénium. Signalons que nous avons pu piéger ce carbénium 14Ha<sup>+</sup> par un ion fluorure, en utilisant un agent fluorant plus nucléophile que le réactif d'Olah. JULLIEN et coll. (12,13)

ayant montré que les fluorhydrates d'amine étaient d'excellents nucléophiles, nous avons partiellement neutralisé le réactif d'Olah par de la triéthylamine ; dans ces conditions, le milieu réactionnel est suffisamment acide pour protoner l'azirine et la transformer en ion  $14\text{Ha}^+$  sur lequel s'additionne l'ion fluorure. La fluoro-17  $\alpha$  cétone 16 (Rdt 30 %) a pu ainsi être isolée à côté du carbure 15.

16

b) La protonation de molécules organiques en phase gazeuse est facilement réalisée par la technique d'ionisation chimique (14) utilisant une source à haute pression. Cette méthode fournit essentiellement des ions moléculaires protonés et peu (ou pas) d'ions fragments. Les études de structure et de mécanismes réactionnels sont facilitées par la technique CID-MIKE (15) (Collision-induced dissociations — Mass analyzed ion kinetic energy spectrometry), ou plus généralement, par la spectrométrie de masse en tandem (16).

Nous avons appliqué ces techniques aux azirines 1 et 3 afin de tenter de déterminer la structure de leurs formes protonées par divers acides de Bronsted.

Les spectres de masse de l'azirine 1 sont consignés dans le tableau 1. Quelle que soit la nature du gaz réactif utilisé, l'ion moléculaire protoné ( $m/z$  146) fournit le pic le plus intense et le degré de fragmentation augmente comme prévu quand la basicité du gaz réactif diminue.

Tableau 1

Principaux ions observés dans les spectres de masse de l'azirine 1 et du nitrile 17. Abondances exprimées en % par rapport au pic de base.

	Gaz réactif	$m/z$	180	163	146	131	119	104
 <u>1</u>	CH <sub>4</sub>		-	100	13	49	72	
	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		-	100	6	23	40	
	NH <sub>3</sub>		2	100	-	7	2	
 <u>17</u>	CH <sub>4</sub>	-	-	13	-	100	-	
	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		-	-	100	-	65	-
	NH <sub>3</sub>		21	100	-	-	-	-

Le spectre MIKE (réactions unimoléculaires) des ions  $m/z$  146 montre un seul signal correspondant à la réaction  $m/z$  146  $\rightarrow$   $m/z$  119 (perte de CHN) caractérisé par une libération d'énergie cinétique faible ( $T^{50} = 0,018$  eV). Le spectre CID-MIKE (par exemple figure 1) montre en plus des fragments intenses à  $m/z$  129, 130 et 104.

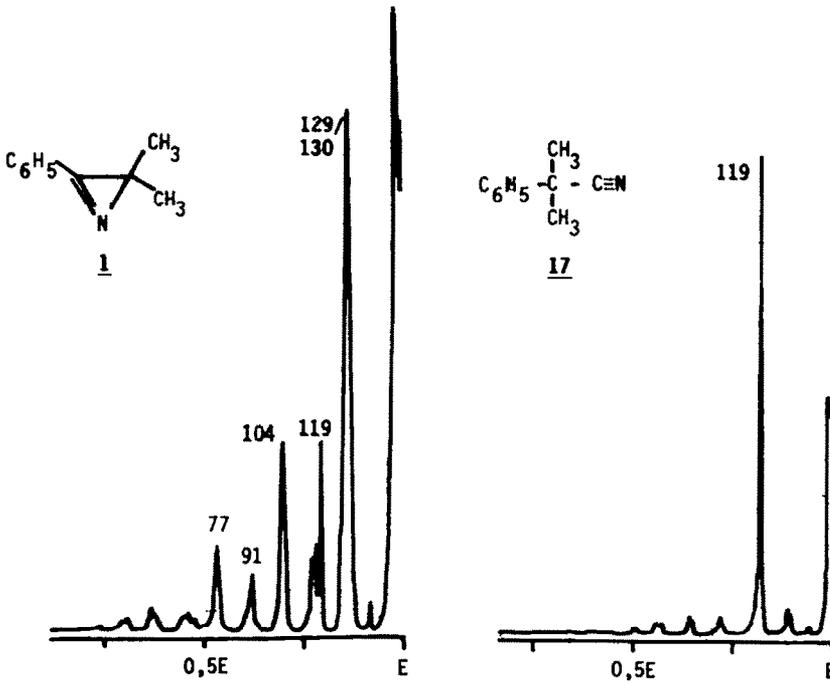
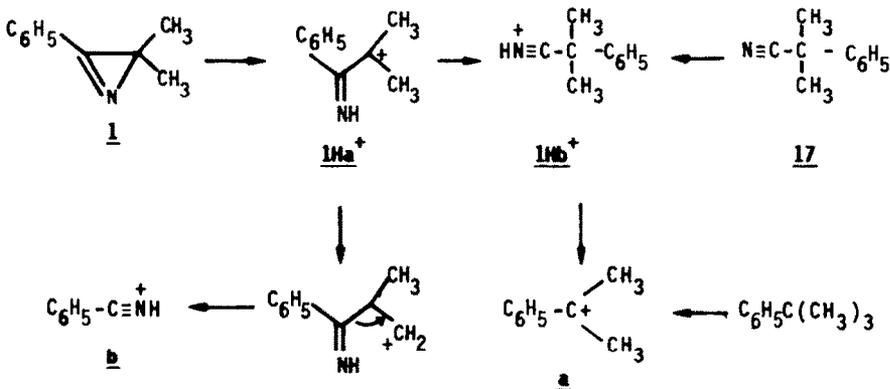


Figure 1

Spectres CID-MIKE des ions moléculaires protonés de l'azirine 1 (isobutane) et du nitrile 17 (méthane).

La structure des ions fragments  $m/z$  119 et 104 a été déterminée grâce à la confrontation de leurs spectres CID-MIKE à des spectres d'ions de référence ( $[M-15]^+$  du *t*-butylbenzène ionisé et  $[MH]^+$  du benzonitrile). Les ions  $m/z$  119 ont la structure diméthylphénylcarbénium a et les ions  $m/z$  104 la structure du benzonitrile protoné b résultant d'une élimination de propène au départ de la forme non réarrangée 1Ha<sup>+</sup> (schéma VIII).

La présence du pic  $m/z$  119 ne peut s'expliquer que par la migration du groupe phényle lors de l'ouverture de l'azirine protonée 1Ha<sup>+</sup> (schéma VIII) pour conduire au nitrile protoné 1Hb<sup>+</sup>. Ceci est vérifié par l'analyse du phé-



nyl-2 isobutyronitrile 17 (tableau) qui ne présente qu'une seule fragmentation importante ( $m/z$  146  $\rightarrow$   $m/z$  119) si le méthane ou l'isobutane est utilisé comme gaz réactif. L'énergie cinétique libérée lors de cette fragmentation (0,023 eV) est tout à fait comparable à celle enregistrée pour 1 protoné, montrant la formation d'une configuration réactive commune. Il faut aussi remarquer que lorsque  $\text{NH}_3$  est utilisé comme gaz réactif, l'ion  $[\text{MH}]^+$  correspond au pic de base lors de l'ionisation de 1 ; par contre, il est absent du spectre du nitrile 17. Ceci démontre que la réaction  $m/z$  146 vers  $m/z$  119 observée pour l'azirine 1 n'est pas due à une isomérisation de celle-ci en nitrile avant l'ionisation (par thermolyse par exemple).

L'étude correspondante réalisée sur la méthyl-2 phényl-3 azirine 3 conduit à des résultats très voisins (schémas IX). Ainsi, si l'isobutane est utilisé, trois pics dominent le spectre de masse, à savoir  $[\text{MH}]^+$  ( $m/z$  132, 100 %),  $[\text{MH}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$  ( $m/z$  104, 5 %) et  $[\text{MH}-\text{CHN}]^+$  ( $m/z$  105, 21 %). La structure

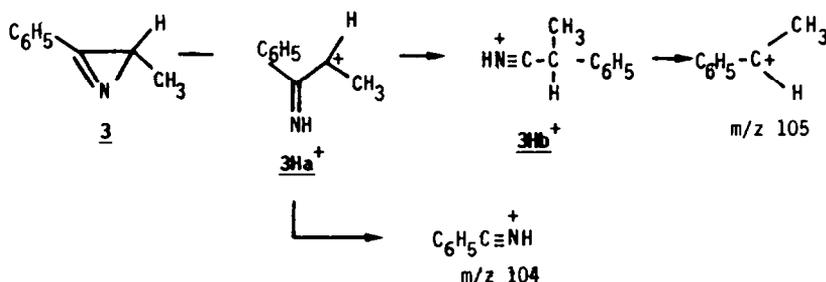


Schéma IX

proposée pour l'ion  $m/z$  105 est vérifiée par activation collisionnelle en utilisant comme référence les ions  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  de l'isopropylbenzène. L'amplitude du pic à  $m/z$  104 est beaucoup plus faible que dans le cas de 1. Ceci pourrait être relié à des proportions en ions  $3\text{Ha}^+/3\text{Hb}^+$  différentes de celles des ions  $1\text{Ha}^+/1\text{Hb}^+$  ou à une augmentation de l'énergie requise pour transformer l'ion  $3\text{Ha}^+$  en benzonitrile protoné.

La protonation en phase gazeuse des azirines 1 et 3 fournit donc des ions moléculaires protonés isomères dont l'une des structures correspond à celle d'un nitrile protoné résultant de la migration du phényle. Des ions  $\alpha$ -iminocarbéniums sont vraisemblablement à l'origine de cette migration.

c) La protonation en phase gazeuse de l'azirine 1 nous a donc permis non seulement de montrer la formation de l' $\alpha$ -iminocarbénium  $1\text{Ha}^+$ , mais aussi son réarrangement en l'ion nitrilium  $1\text{Hb}^+$ . Ce résultat nous a incités à essayer de mettre en évidence ce réarrangement en phase liquide. Pour cela, il était nécessaire d'utiliser, non seulement un solvant non nucléophile, mais aussi un acide dont la base conjuguée ne puisse pas réagir avec l' $\alpha$ -iminocarbénium  $1\text{Ha}^+$ . C'est pourquoi nous avons utilisé d'une part l'acide triflique et d'autre part le trifluorure de bore qui intervient comme acide de Lewis.

Lorsque l'acide triflique est ajouté à l'azirine 1 en solution dans le dichlorométhane, trois dimères sont obtenus (schéma X) : l'imidazoline 18 (Rdt 60 %), la dihydropyrazine symétrique 19 (Rdt 22 %) et le 4H-imidazole 20 (Rdt 10 %). Si l'addition inverse est réalisée (addition de l'azirine 1 sur l'acide triflique), on isole uniquement l'imidazoline 18. L'imidazole 20 devient le produit principal de la réaction lorsque l'azirine 1 est soumise à l'action de l'éthérate de trifluorure de bore : 48 % de l'azirine mise en réaction sont transformées en 20 ; il se forme en outre 22 % de fluorocétone 2 (30 % de l'azirine n'ont pas réagi).

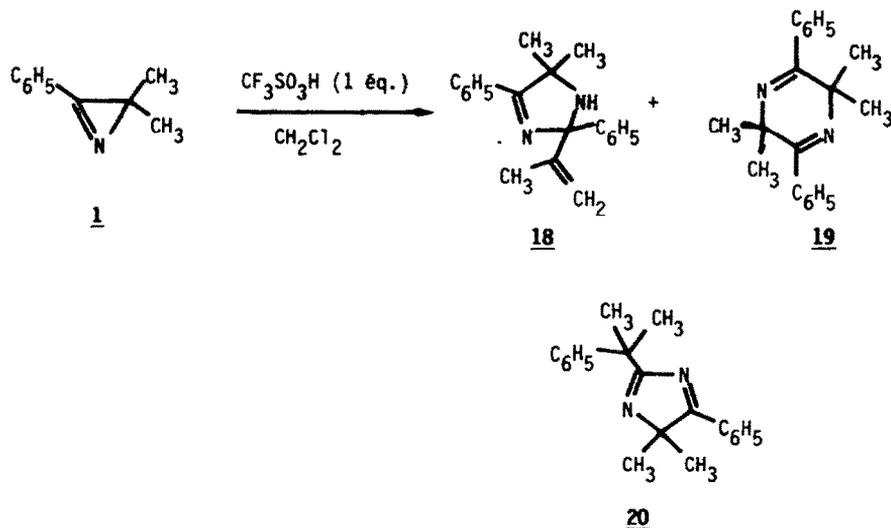


Schéma X

La formation de pyrazine (ou de dihydropyrazine) lors du traitement d'azirine en milieu acide a souvent été constatée. Par exemple, DEYRUP et coll. (4) ont montré qu'en traitant la diphenyl-2,3 azirine 21 par du triflate de méthyle, il se forme le sel 22 (schéma XI) qui peut être converti, en solution acide aqueuse, en sel de pyrazinium 23.

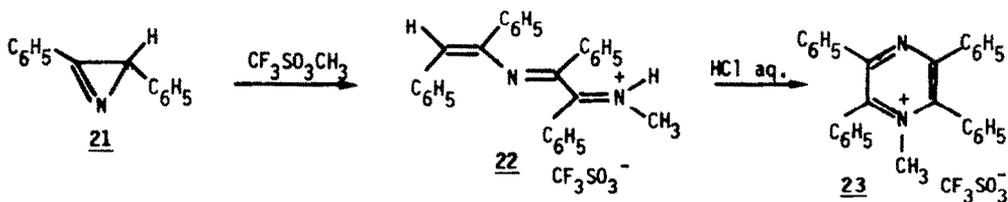


Schéma XI

Pour expliquer l'obtention du triflate 23, DEYRUP et coll. proposent la formation d'un  $\alpha$ -iminométhylcarbénium résultant de l'addition du groupe méthyle sur l'azirine 21. Un tel mécanisme permet aussi d'expliquer la formation de la dihydropyrazine 19 et de l'imidazoline 18 (schéma XII, voie 1/). Par contre, il ne permet pas d'interpréter la formation du 4H-imidazole 20.

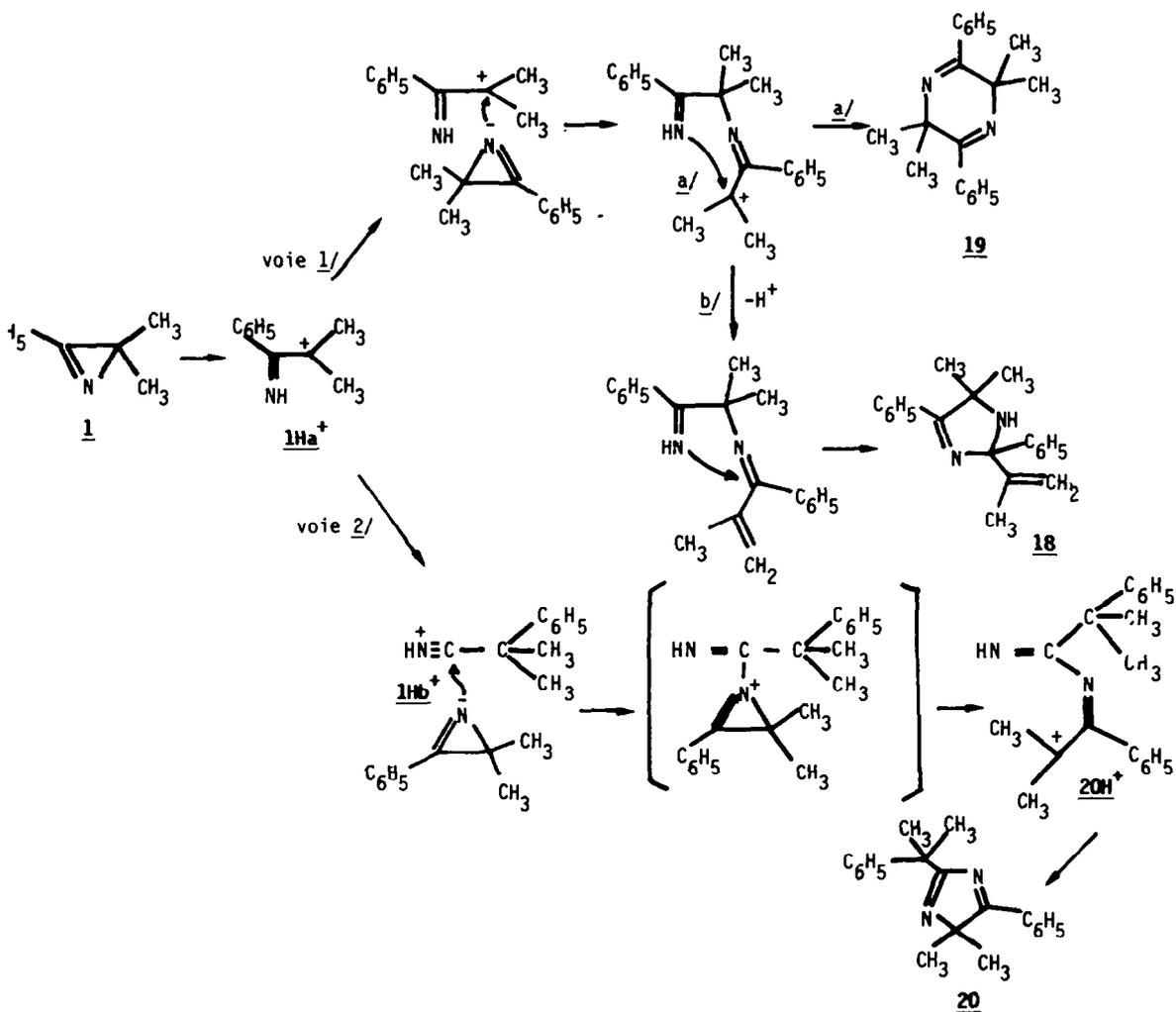


Schéma XII

La présence du substituant diméthylbenzyle en position 2 dans le 4H-imidazole 20 résulte nécessairement du réarrangement de l' $\alpha$ -iminocarbenium **1Ha<sup>+</sup>** en ion nitrilium **1Hb<sup>+</sup>** (schéma XII, voie 2/). Ce dernier subit l'addition nucléophile de l'atome d'azote d'une deuxième molécule d'azirine. L'ouverture du nouvel azirinium ainsi formé conduit à l'ion **20H<sup>+</sup>** dont la cyclisation produit l'imidazole 20.

## C O N C L U S I O N

L'addition, en milieu acide, de différents nucléophiles (fluorure, tosylate, azote) sur le carbone C<sub>2</sub> des azirines, ainsi que les réarrangements observés, permettent d'affirmer que la protonation des azirines -ou leur complexation par un acide de Lewis- peut conduire à la formation d' $\alpha$ -iminocarbéniums. L'étude réalisée par ionisation chimique en phase gazeuse a permis non seulement de confirmer la formation de ces ions, mais aussi de montrer leurs réarrangements en ions nitriliums. Ce réarrangement a pu être réalisé en solution, l'ion nitrilium étant piégé sous forme de 4H-imidazole.

Remerciements : Les auteurs remercient H. FIGEYS (Université Libre de Bruxelles) pour sa contribution à la détermination de la structure de **20**.

## P A R T I E   E X P E R I M E N T A L E

### GENERALITES

Sauf indication contraire, les analyses ont été conduites dans les conditions générales indiquées ci-dessous.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre PERKIN ELMER 297 en solution dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La position des bandes d'absorption ( $\nu$ ) est exprimée en cm<sup>-1</sup>.

Les spectres de RMN du proton ont été déterminés à 60 MHz à l'aide d'un spectrographe VARIAN EM 360 en solution dans CDCl<sub>3</sub>. Les spectres de RMN du carbone 13 ont été enregistrés sur un VARIAN XL 100 à 25,2 MHz par transformée de Fourier avec découplage par bruit des protons et découplage "off resonance" (solvant CDCl<sub>3</sub>). Les spectres de RMN du fluor ont été mesurés sur un appareil BRUKER WP 80 fonctionnant à 75,3 MHz. Pour la RMN du proton et du carbone 13, les déplacements chimiques ( $\delta$ ) des signaux décrits sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. Dans le cas du fluor, les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm par rapport à CFC<sub>3</sub> pris comme référence interne. Dans tous les cas, les abréviations suivantes sont utilisées : s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; q, quadruplet ; sep., septuplet ; m, multiplet. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz.

Les spectres de masse de routine ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN MAT CH5 à 70 eV et introduction directe. Les spectres de masse (ionisation chimique) et d'énergie cinétique ont été relevés sur un spectromètre VARIAN MAT 311 A modifié (17) (3KV, 1mA, 100 eV) équipé d'une source combinée EI/CI. La pression de la source est réglée ( $\sim$  0,5 Torr) de manière à optimiser le courant ionique total.

Pour l'activation collisionnelle, l'air est utilisé comme gaz de collision à une pression de  $\sim 10^{-4}$  Torr.

Les isoléments par chromatographie sur colonne ont été réalisés avec le gel de silice MERCK 7734. Les purifications par chromatographie sur couche mince préparative ont été effectués en utilisant le gel de silice HF<sub>254+366</sub> (type 60).

Les points de fusion (F) non corrigés ont été déterminés en tube capillaire au moyen de l'appareil du Dr Tottoli (Büchi).

## DETAIL DES EXPERIENCES

I - Synthèse des azirines 1, 3, 10, 14.

Les azirines 1, 3 et 10 ont été préparées suivant un mode opératoire décrit précédemment (18). Les données spectrales des azirines 1 et 3 sont conformes à celles décrites dans la littérature (19, 20).

- Azirine 10 : L'alkylation de la N,N-diméthylhydrazone de la propiophénone dans le THF (21) par le bromo-2 éthy benzène conduit à l'hydrazone nécessaire à l'obtention de 10 avec un rendement de 71 % [RMN <sup>1</sup>H : 1,05 (d, 3H, J = 7) ; 1,20 à 2,10 (m, 4H) ; 2,13 et 2,28 (2s, 6H) ; 2,43 à 2,83 (m, 1H) ; 7,00 à 7,50 (m, 10H)]. Après passage à l'iodure de N,N,N-triméthylhydrazonium (21) [Rdt : 99 % - RMN <sup>1</sup>H : 1,16 (d, 3H, J = 7) ; 1,35 à 1,96 (m, 2H) ; 2,42 à 3,13 (m, 3H) ; 3,49 (s, 9H) ; 7,08 à 7,76 (m, 10H)], l'azirine 10 est obtenue avec un rendement de 14 % (après purification du brut sur colonne de silice - éluant : 5 % éther - 95 % éther de pétrole).

IR : (C=N) 1730.

RMN <sup>1</sup>H : 1,37 (s, 3H) ; 1,66 à 2,83 (m, 4H) ; 6,93 à 8,06 (m, 10H).

Masse m/z : M<sup>+</sup> 235 (7 %), 220 (3), 207 (3), 194 (7), 179 (7), 163 (4), 144 (74), 132 (22), 131 (27), 130 (9), 104 (100), 91 (30), 77 (12), 65 (10), 51 (7).

L'azirine 14 a été préparée selon une méthode décrite dans la littérature (22).

II - Action du réactif d'Olah sur les azirines 1, 3 et 14

Le mode opératoire ainsi que les caractéristiques spectrales des composés obtenus 2, 4, 5, 6, 15 et 16 ont été donnés dans deux notes publiées précédemment (9, 23).

III - Action de l'éthérate de trifluorure de bore sur les azirines 1 et 10.a) sur l'azirine 1

A 725 mg (5 mmol) d'azirine 1 dans 15 ml de benzène sec, on additionne sous azote 781 mg (5,5 mmol) d'éthérate de trifluorure de bore en solution dans 15 ml de benzène. La solution réactionnelle est agitée 18 h à 40°C, puis neutralisée par une solution d'ammoniaque. Après extraction à l'éther, séchage sur MgSO<sub>4</sub> et concentration sous pression réduite, le brut (692 mg) est purifié par chromatographie sur couche mince préparative (éluant : 20 % chlorure de méthylène - 80 % éther de pétrole). Les produits suivants sont isolés :

- Fluorocétone 2 : R<sub>f</sub> 0,7 - Rdt 22 %.

IR : (C=O) 1680.

RMN <sup>1</sup>H : 1,58 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub> = 22) ; 7,23 à 7,66 (m, 3H) ; 7,93 à 8,26 (m, 2H).

Ces caractéristiques sont conformes à la littérature (23).

- Azirine 1 : R<sub>f</sub> : 0,4 - 30 % d'azirine de départ non transformée.

- Imidazole 20 : R<sub>f</sub> : 0,2 - Rdt 24 % - F = 77-78°C (éther de pétrole).

IR : bande intense à 1610.

RMN <sup>1</sup>H : 1,53 (s, 6H) ; 1,73 (s, 6H) ; 7,10 à 7,65 (m, 8H) ; 7,85 à 8,15 (m, 2H).

RMN <sup>13</sup>C : 196,3 (s) ; 179,0 (s) ; 146,0 (s) ; 131,3 (d) ; 130,6 (s) ; 128,6 (d) ; 128,3 (d) ; 128(d) ; 125,8 (d) ; 80,4 (s) ; 42,3 (s) ; 27,5 (q, 2CH<sub>3</sub>) ; 23,9 (q, 2CH<sub>3</sub>).

Masse m/z : M<sup>+</sup> 290 (30 %), 275 (50), 187 (46), 119 (100), 91 (26).

Il a été vérifié au moyen d'une analyse en ionisation chimique (NH<sub>3</sub>) que le m/z 290 correspond bien au M<sup>+</sup> du composé 20 [m/z 291 (100 %) en ionisation chimique].

- sur l'azirine 10

Réaction effectuée à partir de 0,59 g (2,5 mmol) d'azirine 10 et 0,42 g (3 mmol) d'éthérate de trifluorure de bore. Le mélange est porté 3 h 30 au reflux du benzène et après traitement comme précédemment, le brut (0,58 g) est élué sur colonne de silice et conduit à l'isolement de la fluorocétone 12 (0,176 mg - 28 %) et de la cétone 13 (38 mg - 11 %).

**- Fluorocétone 12**

IR : (C=O) 1680.

RMN  $^1\text{H}$  : 1,65 (d, 3H,  $^3J_{\text{H-F}} = 22$ ) ; 1,92 à 3,26 (m, 4H) ; 6,81 à 7,75 (m, 8H) ; 7,91 à 8,48 (m, 2H).RMN  $^{19}\text{F}$  : 153 (signal complexe).**- Cétone 13**Les caractéristiques spectrales (IR, RMN  $^1\text{H}$ ) sont identiques à celles d'un échantillon authentique de benzalacétone.**IV - Action de l'acide  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  sur l'azirine 1****Mode opératoire**

Sous azote sec et à  $-70^\circ\text{C}$ , on ajoute à la seringue 765 mg (5 mmol) d'acide trifluorométhane sulfonique à une solution de 725 mg (5 mmol) d'azirine 1 dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Après l'ajout, on laisse revenir à température ambiante, puis on maintient 15 h sous agitation à cette température. Hydrolyse sur glace +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{NaHCO}_3$ . Extraction à  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Séchage de la phase organique sur  $\text{MgSO}_4$ . Le brut (787 mg) est ensuite purifié par chromatographie sur couche mince préparative. Les composés suivants sont séparés (éluant : 90 % chlorure de méthylène - 10 % éther) :

**- Imidazoline 18** :  $R_f$  : 0,7 - Rdt 60 %.

IR : décrochement à 1640, bande intense à 1615.

RMN  $^1\text{H}$  : 1,32 (s, 3H) ; 1,45 (s, 3H) ; 1,72 (s, 3H) ; 2,05 (s large, 1H, NH) ; 4,90 (m, 1H) ; 5,50 (m, 1H) ; 7,10 à 8,05 (m, 10H).RMN  $^{13}\text{C}$  : 174,0 (s) ; 149,1 (s) ; 142,2 (s) ; 133,0 (s) ; 129,5 (d) ; 128,0 (d) ; 127,7 (d) ; 126,8 (d) ; 126,0 (d) ; 111,1 (t) ; 95,0 (t) ; 69,7 (s) ; 27,7 (q,  $2\text{CH}_3$  équivalents) ; 19,6 (q).Masse m/z :  $\text{M}^+$  290 (0 %), 275 (10), 249 (100), 213 (13), 172 (16), 146 (50), 145 (20), 131 (20), 105 (70), 77 (40).**Imidazole 20** :  $R_f$  : 0,4 - Rdt 10 %.

Caractéristiques spectrales décrites paragraphe III.

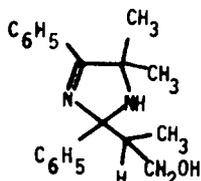
**- Dihydropyrazine 19** :  $R_f$  : 0,4 - Rdt 22 %.

IR : bande intense à 1630.

RMN  $^1\text{H}$  : 1,45 (s, 6H) ; 7,40 (s large).

Caractéristiques spectrales en accord avec la littérature (24).

Un produit minoritaire est également isolé en bas de plaque ( $R_f$  : 0,1 - Rdt 6 %). Nous ne pouvons établir avec certitude sa structure, mais ses caractéristiques spectrales sont en bon accord avec l'imidazoline 24 (mélange de diastéréoisomères 50/50).



IR : bande intense à 1620.

RMN  $^1\text{H}$  : 0,85 (d, 1,5H,  $J = 7$ ) ; 0,90 (d, 1,5H,  $J = 7$ ) ; 1,16 (s, 1,5H) ; 1,33 (s, 1,5H) ; 1,58 (s, 1,5H) ; 1,65 (s, 1,5H) ; 2,00 à 2,51 (m, 1H) ; 3,42 à 3,68 (m, 2H) ; 3,78 (s large, 2H, NH, OH) ; 7,12 à 8,13 (m, 10H).Masse m/z :  $\text{M}^+$  308 (0 %), 249 (22), 146 (12), 91 (26), 86 (64), 84 (100).

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - A. HASSNER, "Heterocyclic Compounds. Small Ring Heterocycles", Interscience, 1983, Vol. 42, Part. I, p. 237.
- 2 - Ibid, p. 247.
- 3 - N.J. LEONARD et B. ZWANENBURG, *J. Amer. Soc. Chim.*, 1967, 89, 4456.
- 4 - J.A. DEYRUP et W.A. SZABO, *Tetrahedron Letters*, 1976, 1413.
- 5 - H.H. BADER et H.J. HANSEN, *Helv. Chim. Acta*, 1978, 286.
- 6 - a) J.P. BEGUE, M. CHARPENTIER-MORIZE, D. BONNET-DELPON et J. SANSOULET, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 3357 ;  
b) J.P. BEGUE et M. CHARPENTIER-MORIZE, *Acc. Chem. Res.*, 1980, 13, 207 ;  
c) D. BONNET-DELPON, M. CHARPENTIER-MORIZE et A. LOUPY, *Chem. Phys. Letters*, 1985, 116, 478.
- 7 - J.P. BEGUE, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 4268.
- 8 - a) N. DE KIMPE, R. VERHE, L. DE BUYCK, N. SCHAMP et M. CHARPENTIER-MORIZE, *Tetrahedron Letters*, 1982, 23, 2853 ;  
b) B.F. BONINI, G. MACCAGNANI, G. MAZZANTI et B. ZWANENBURG, *JCS, Chem. Comm.*, 1985, 237.
- 9 - G. ALVERNHE, S. LACOMBE et A. LAURENT, *Tetrahedron Letters*, 1980, 21, 1437.
- 10 - N. WADE et R. GUEDJ, *Tetrahedron Letters*, 1978, 3247.
- 11 - G.A. OLAH et M.B. COMISAROW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2955.
- 12 - G. ARANDA, J. JULLIEN et J.A. MARTIN, *Bull. Soc. chim. France*, 1965, 1890.
- 13 - G. ARANDA, J. JULLIEN et J.A. MARTIN, *Bull. Soc. chim. France*, 1966, 2850.
- 14 - A.G. HARRISON, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
- 15 - A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, C. DE MEYER, C. DUTHOIT, P. MEYRANT et R. FLAMMANG, *Nouv. J. Chim.*, 1979, 3, 517.
- 16 - F.W. McLAFFERTY (Ed.), "Tandem Mass Spectrometry", John Wiley, New-York, 1983.
- 17 - A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, C. DE MEYER, R. FLAMMANG et J. PERLAUX, *Bull. Soc. chim. belges*, 1976, 85, 69.
- 18 - A. LAURENT, P. MISON, A. NAFTI et N. PELLISSIER, *Tetrahedron*, 1979, 35, 2285.
- 19 - R.F. PARCELL, *Chem. and Ind.*, 1963, 1396.
- 20 - V. NAIR, *J. Org. Chem.*, 1968, 33, 2121.
- 21 - S. ARSENIYADIS, A. LAURENT et P. MISON, *Bull. Soc. chim. France*, II, 1980, 233.
- 22 - D.F. MORROW, M.E. BUTLER et C.Y. HUANG, *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 579.
- 23 - G. ALVERNHE, E. KOZLOWSKA-GRAMSZ, S. LACOMBE-BAR et A. LAURENT, *Tetrahedron Letters*, 1978, 5203.
- 24 - D.G. FARNUM et G.R. CARLSON, *Synthesis*, 1972, 191.