

Aziridines saturées et insaturées. Synthèses par réduction de cyclohexénones oximes et études spectroscopiques

LOUIS FERRERO,¹ SERGE GERIBALDI, MICHEL ROUILLARD ET MARCEL AZZARO

Laboratoire de Chimie Physique Organique, Université de Nice, Campus Valrose, 06034 Nice Cédex, France

Reçu le 24 janvier 1975

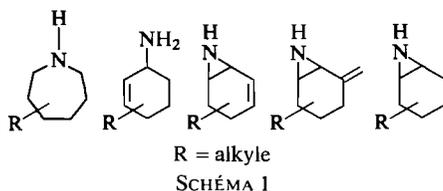
LOUIS FERRERO, SERGE GERIBALDI, MICHEL ROUILLARD et MARCEL AZZARO. Can. J. Chem. 53, 3227 (1975).

Les réductions de plusieurs oximes de cyclohexénones par LiAlH_4 et $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (Red-Al) conduisent à des aziridines saturées et insaturées du type aza-7 bicyclo[4.1.0]heptane, ainsi qu'à des cyclohexène-2 amines. L'utilisation d'oximes de configuration *E* ou (*et*) *Z* permet de mettre en évidence la régiosélectivité des réductions et de proposer les schémas réactionnels d'obtention des différents types de produits.

LOUIS FERRERO, SERGE GERIBALDI, MICHEL ROUILLARD, and MARCEL AZZARO. Can. J. Chem. 53, 3227 (1975).

The reduction of several cyclohexenone oximes using lithium aluminum hydride and sodium dihydrosbis-(2-methoxyethoxy)aluminum yields saturated and unsaturated aziridines with a 7-azabicyclo[4.1.0]heptane skeleton and cyclohex-2-ene amines. The use of oximes of *E* and/or *Z* configuration demonstrates the regioselectivity of the reduction and allows us to propose reaction schemes explaining the formation of the different types of products.

Si les réductions d'oximes saturées linéaires et cycliques ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux, il n'en est pas de même en série éthylénique. Récemment, divers auteurs se sont intéressés aux oximes α,β -éthyléniques cycliques (1-4); cependant, leurs travaux ne concernent qu'un nombre restreint d'oximes, réduites avec un seul réducteur, LiAlH_4 . L'utilisation de cyclohexène-2 one oximes diversement substituées et de deux réducteurs aluminiques, LiAlH_4 et $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (Red-Al) nous permet d'accéder à des séries d'aziridines saturées et insaturées de structures inédites, ainsi qu'à des amines primaires éthyléniques et secondaires transposées (schéma 1).



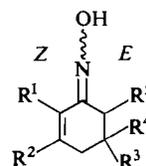
Le phénomène de régiosélectivité des réductions, depuis longtemps démontré en série saturée et observé en série insaturée (5), peut être généralisé pour les oximes α,β -éthyléniques. Les études en résonance magnétique nucléaire du proton et en infrarouge permettent de préciser

¹Ce travail fait partie de la thèse de 3ème cycle de L. Ferrero présentée à Nice, le 15 octobre 1974.

les structures des composés azotés synthétisés. Par ailleurs, les configurations des aziridines substituées sont confirmées par hydrogénation catalytique en amine primaire (6). Les études spectroscopiques font l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

Resultats et discussion

Toutes les réductions ont été menées sur trois types de cyclohexénone oximes choisies d'après un critère configurationnel (schéma 2) : (i) isomérisie *E* et *Z* possibles sur le même type d'oxime: isophorone oxime 1 et méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 oxime 2; (ii) isomérisie *E* seule possible: carvone oxime 3 et méthyl-2 cyclohexène-2 one-1 oxime 4; (iii) isomérisie *Z* seule possible: pipéritone oxime 5.



- 1: $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$
 2: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$
 3: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ $\text{R}^3 = \text{C}=\text{CH}_2$
 4: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$
 5: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ $\text{R}^5 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

SCHÉMA 2

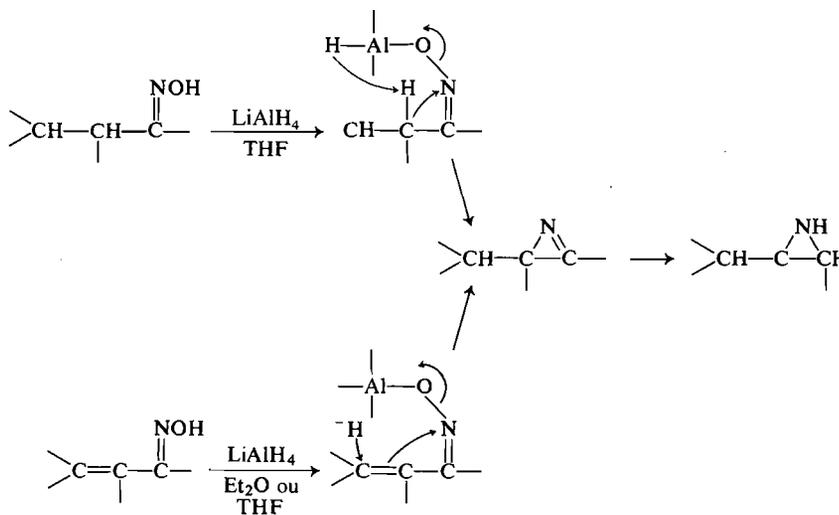


SCHÉMA 3

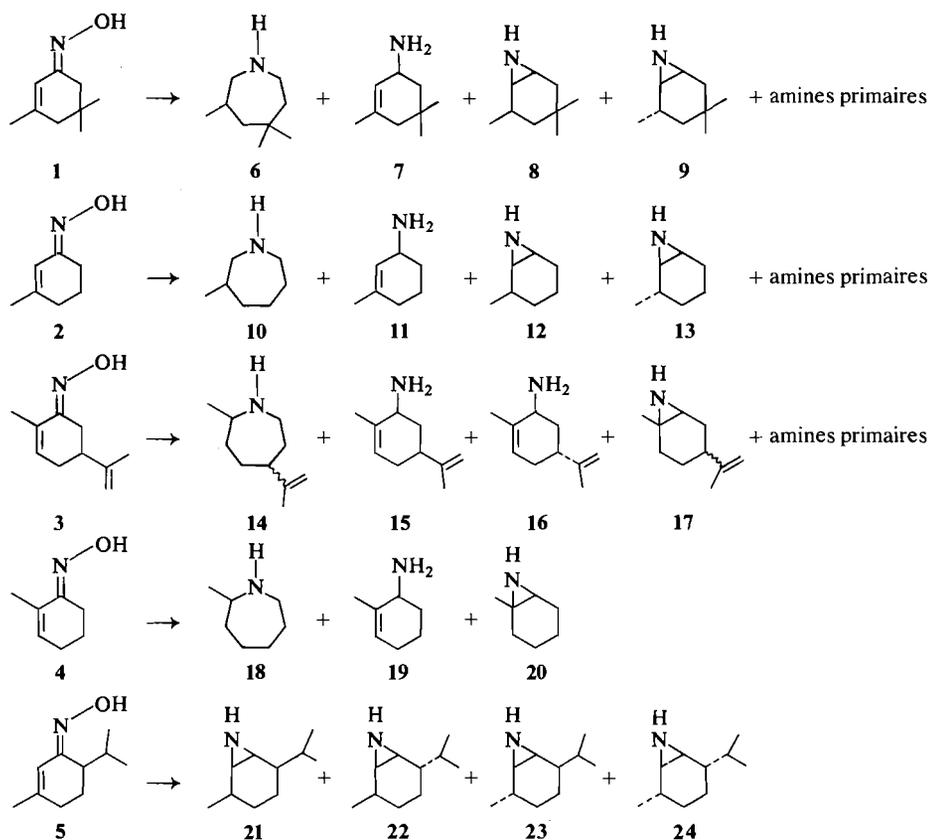


SCHÉMA 4

Réduction par LiAlH_4 dans l'éther diéthylique

Si la réduction des oximes saturées par LiAlH_4 dans l'éther ne peut conduire qu'à des amines primaires et secondaires, il n'en est pas de même

en série insaturée où des aziridines peuvent être obtenues (1-4). En effet, les processus généraux d'obtention d'aziridines par réduction d'oxime s'effectuent, soit par arrachement d'un proton

mobile (cas des oximes saturées), soit par addition d'un ion hydrure (cas des oximes éthyléniques) (schéma 3).

Dans le premier cas, l'utilisation du tétrahydrofurane facilite le départ du proton; dans le second cas, un tel solvant n'est plus nécessaire. Ainsi, dans l'éther diéthylique, l'addition d'un ion hydrure est nettement favorisée par rapport à l'arrachement d'un proton aliphatique; le cours de la réaction est donc simplifié, ce qui nous a permis de mettre en évidence un phénomène de régiosélectivité. Toutes les réductions ont été opérées en respectant les conditions suivantes : (i) LiAlH_4 en excès : de 4 à 5 moles de réducteur par mole d'oxime; (ii) solvant : éther diéthylique; concentration en oxime : 10^{-1} M ; (iii) température : au reflux du solvant; (iv) temps de réaction : jusqu'à disparition totale de l'oxime, soit de 24 à 72 h.

Les différentes réductions peuvent être schématisées comme suit (schéma 4). Les pourcentages en produits de réaction, obtenus à partir des données de la c.p.v. analytique, sont notés dans le tableau 1.

Trois conclusions principales se déduisent de ces résultats :

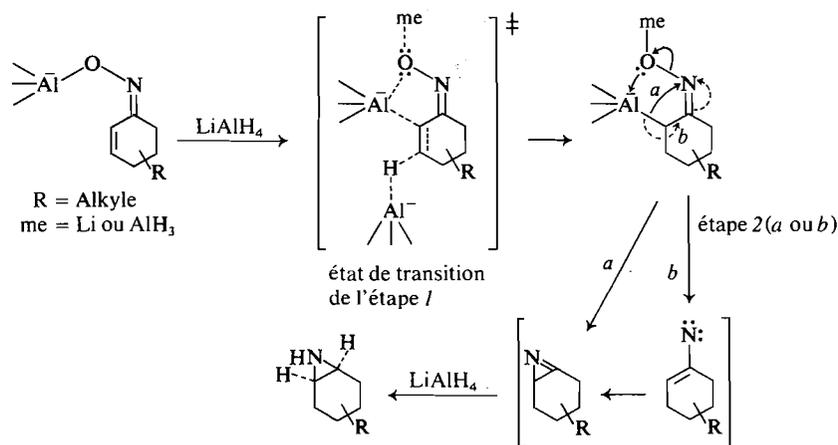
1. Avant le début de nos travaux, la formation

d'aziridines dans l'éther n'avait été observée qu'à partir d'oximes éthyléniques substituées par des noyaux phényles. Nous constatons donc que l'obtention de tels composés est possible même en l'absence d'une telle substitution. Ces résultats sont en accord avec les observations de C. Glacet et ses collaborateurs (2).

2. Parmi les autres produits, nous trouvons des amines β, γ -éthyléniques et secondaires. Il est à noter que ces structures n'avaient été que très rarement observées dans des réductions analogues (1, 2).

3. Nous constatons que quelle que soit la substitution des oximes de départ, l'isomère *Z* (*syn*) conduit toujours préférentiellement à la formation d'aziridines, alors que l'isomère *E* (*anti*) favorise l'obtention des amines.

Ce dernier résultat nous permet donc de conclure que le phénomène de régiosélectivité déjà observé en série saturée (7) peut être étendu aux oximes α, β -éthyléniques (5). L'interprétation de ce phénomène peut être faite sur la base des études mécanistiques menées par Kotera et ses collaborateurs (7) et par Dimmock et al. (1). Le processus de formation des aziridines à partir des isomères *Z* peut se concevoir à partir du chemin réactionnel suivant (schéma 5):



La régiosélectivité est commandée à la fois par les étapes 1 et 2. La délocalisation électronique du complexe d'isomérisation *Z* favorise l'addition de la seconde molécule d'hydrure métallique. La seconde étape est la *cis*-élimination intramoléculaire avec participation d'un doublet libre de l'oxygène.

Il est à remarquer que l'état de transition proposé pour mener à l'organo-métallique intermédiaire possède déjà la structure nécessaire au processus de *cis*-élimination. Les étapes 1 et 2 peuvent donc être confondues, ce qui expliquerait le fait que nous n'avons jamais pu isoler d'oxime saturée résiduelle.

TABLEAU 1. Réductions par LiAlH_4 dans Et_2O

Oximes	Rapport Z:E	Amines						
		Primaires	Secondaires	Éthylénique		Aziridines		
1	1:1		6	7	8	9		
	1:2		6%	40%	24%	30%		
2	1:0	8%	10	11	12	13		
	1:2	13%	4%	12%	42%	34%		
3	0:1	13%	14	15	16	17		
			8%	42%	13%	24%		
4	0:1	0%	18	19		20		
			42%	34%		24%		
5	1:0	0%	0%	0%	21	22	23	24
					34%	20%		46%

L'étude détaillée de cette régiosélectivité a fait l'objet d'une récente étude (8).

Réduction par LiAlH_4 dans le tétrahydrofurane

Comme nous l'avons déjà fait remarquer précédemment, l'utilisation du THF favorisant l'élimination des protons mobiles, du fait de l'augmentation de la température de réaction et de l'accroissement de la polarité du solvant (9), la cyclisation en aziridines peut suivre les deux voies distinctes (a) et (b) (schéma 6) : (a) addition

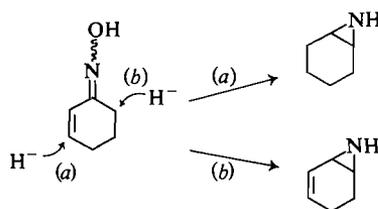


SCHÉMA 6

de l'ion hydrure sur le carbone éthylénique C_3 comme dans l'éther diéthylique; (b) élimination d'un proton mobile aliphatique en α de la fonction oximino comme dans le cas des oximes saturées (7).

Les conditions de réductions sont semblables à celles menées dans l'éther. Les temps de réactions varient de 3 à 6 h; les oximes *E* réagissant plus lentement que les isomères *Z*. Les composés obtenus à partir des cinq oximes de cyclohexénones sont identiques à ceux précédemment décrits, sauf en ce qui concerne l'isophorone oxime 1 et la carvone oxime 3 qui conduisent en plus aux aziridines éthyléniques 25 et 31, et l'oxime 4 qui donne l'imine 35 (schéma 7).

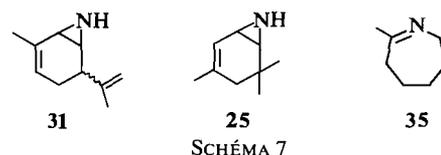


SCHÉMA 7

Comme précédemment, les proportions en produits azotés varient principalement en fonction de la configuration des oximes de départ. Toutefois, pour des oximes de même configuration, l'influence de la substitution sur le carbone 5 n'est pas à négliger. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

La réduction des oximes α,β -éthyléniques par LiAlH_4 est fortement influencée par l'emploi du THF à 66°C . Comme l'a déjà fait observer G. Ricart (9), cette influence peut avoir deux origines, d'une part, l'augmentation de la polarité du solvant et d'autre part, un accroissement de la température de réaction. Il est toutefois difficile d'évaluer l'apport de ces deux effets puisque les réductions menées dans le THF à 35°C sont beaucoup plus lentes qu'à 66°C et que le rendement global est nettement plus faible (9). Ces effets de solvant et de température sont fortement marqués dans le cas de l'isophorone oxime 1 et se traduisent par l'apparition d'un composé nouveau, l'aza-7 triméthyl-3,5,5 bicyclo[4.1.0]heptène-2, 25. Cependant, cette constatation ne peut être généralisée aux autres cyclohexénones oximes où l'emploi du THF à 66°C provoque principalement une diminution des temps de réaction et une augmentation sensible des proportions en aziridines saturées. Remarquons que la formation de 25 est prépondérante lorsque

TABLEAU 2. Réductions par LiAlH_4 dans le THF

Oximes	Rapport Z:E	Amines			Aziridines					
		Primaires	Secondaires	Ethyléniques	6	7	8	9	25	
1	1:1		6%			24%	17%			26%
	1:2		6%			24%	12%			39%
	0:1		10%			28%	2%			56%
2	1:0	8%	7%		10	11		12	13	
	1:2	19%	10%		7%	12%		38%	35%	
3	0:1		14	15	16	17	31			
			0%	34%	9%	49%	8%			
4	0:1		18	19			20			
		0%	10%	19%		58%*				
5	1:0					21	22	23	24	
		0%	0%	0%		26%		26%		48%

*+13% de l'imine 35.

l'oxime **1** est de configuration *E*, ce qui est conforme au phénomène de régiosélectivité observé sur les oximes saturées, déjà interprété par Kotera et ses collaborateurs (7).

Réduction par le Red-Al

' $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ ' dans le tétrahydrofurane

Avant nos travaux, ce réactif avait été employé avec succès dans la réduction de deux oximes : une aldoxime aromatique et la cyclo-

hexanone oxime (10); cependant, seule la formation d'amines primaires avait été observée. L'utilisation de ce réducteur avec l'isophorone oxime **1** a montré que des aziridines éthyléniques pouvaient être obtenues (11). Ceci nous a incité à généraliser ce type de réduction à une série d'oximes de cyclohexénones.

Les conditions de réactions sont identiques à celles précédemment décrites. Les temps de réaction varient de 1 à 3 h. La complexité des bilans réactionnels est résumée dans le schéma 8. Les proportions en composés azotés obtenues

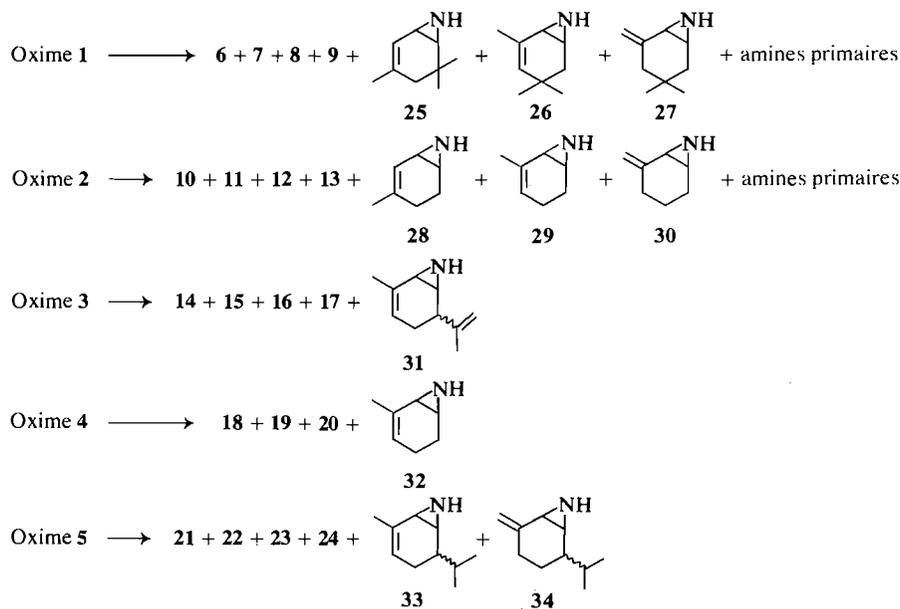


SCHÉMA 8

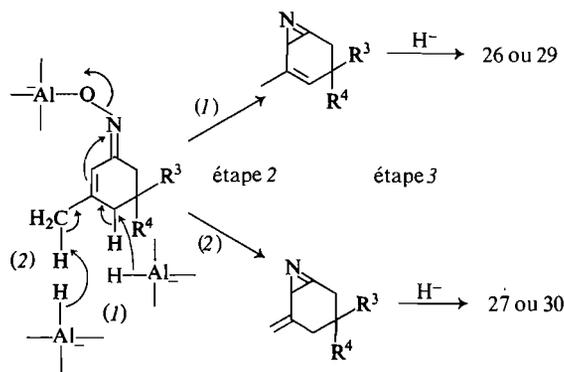
TABLEAU 3. Réductions par le Red-Al dans le THF

Oximes	Rap- port Z:E	Amines						Aziridines		
		Pri- maires	Secondaires	Ethyléniques	Saturées	Ethyléniques	Ethyléniques			
1	1:1	≈0%	6	7	8	9	25	26	27	
	1:2	3%		5%	1%	2%	45%	15%	32%	
	0:1	≈0%		4%	1%	2%	55%	11%	24%	
2	1:0		10	11	12	13	28	29	30	
	1:2	3%	3%	2%	13%	10%	18%	31%	37%	
		4%	4%	20%	11%	9%		15%	16%	
3	0:1		14	15	16	17		31		
			0%	39%	6%	10%	45%			
			18	19	20	21	32			
4	0:1		0%	18%	19%	22	33	34		
			0%	0%	3%	16%	50%			
			0%	0%	0%	5%				

*+2.5% de l'imine 35.

par c.p.v. analytique sont données dans le tableau 3.

Ces résultats confirment bien la spécificité de ce nouveau réducteur. En effet, toutes les cyclohexénone oximes traitées par le Red-Al donnent des taux importants d'aziridines α,β -éthyléniques, alors que LiAlH_4 n'a jamais permis l'obtention de ces produits (sauf cas de **1** dans le THF) de façon prépondérante. Nous observons à nouveau la régiosélectivité de la réaction qui est parfaitement démontrée dans le cas des oximes **1** et **2**, où les aziridines éthyléniques **25** et **28** ne sont formées qu'à partir d'oximes de configuration *E* par cyclisation sur le carbone aliphatique (7), alors que les aziridines insaturées **26**, **27** et **29**, **30** dérivent essentiellement des oximes de configuration *Z* suivant le processus réactionnel suivant (schéma 9).



1: $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$

2: $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$

SCHÉMA 9

Le Red-Al diffère donc de LiAlH_4 par son aptitude à favoriser les réactions précédant par élimination d'un proton mobile en α d'une insaturation. Cette propriété peut être expliquée par la conjugaison des deux facteurs suivants: (i) le facteur stérique inhérent à la taille du groupement méthoxy-2 éthoxy qui s'oppose à une approche suffisante de l'oxime par la molécule de Red-Al chargée d'additionner l'ion hydrure sur la liaison éthylénique (12); (ii) la basicité ou dureté du réducteur, c'est-à-dire l'aptitude du Red-Al à éliminer les protons aliphatiques mobiles.

Par ailleurs, il est important de noter que la réactivité du Red-Al se manifeste de façon analogue dans l'éther diéthylique et le tétrahydrofurane. Ceci peut être vérifié, par exemple, sur l'oxime **1**, dont les résultats comparatifs sont

rapportés dans le tableau 4. Il semble donc que l'influence de ce réducteur est telle qu'elle masque pratiquement les effets du solvant et de la température qui ne sont, dans ce cas, que minimes.

Conclusion

Les réductions de cyclohexénone oximes de configuration *E* ou (et) *Z* par LiAlH_4 et $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ ont permis de synthétiser un grand nombre d'aziridines et, en particulier, avec le dernier réactif, d'accéder à une nouvelle série de composés inédits qui sont des aziridines α,β -éthyléniques du type aza-7 bicyclo[4.1.0]heptane. Parmi les nombreux facteurs qui déterminent les voies de réduction suivies, notre étude en fait ressortir les quatre plus importants, à savoir, l'influence du solvant, de la température de réaction, la nature de l'agent réducteur et l'effet de la configuration de l'oxime. Nos travaux ont été axés plus particulièrement sur ce dernier facteur; en effet, le phénomène de régiosélectivité déjà connu sur les oximes saturées a pu être étendu en série α,β -éthylénique.

Il nous paraît donc intéressant d'essayer d'appliquer, dès à présent, ce type de réduction par le Red-Al à la synthèse d'aziridines α,β -éthyléniques. Nos travaux actuels ont pour but de rechercher les conditions réactionnelles optimales afin d'orienter le cours des réductions essentiellement vers la formation de telles aziridines, en particulier par l'emploi d'autres hydrures complexes, ainsi qu'une méthode de séparation efficace permettant d'isoler ces composés avec de meilleurs rendements.

Etudes spectroscopiques r.m.n. et i.r.

Les structures des composés azotés nouveaux dont la synthèse a été décrite précédemment, ont été établies, d'une part, par transformations chimiques (hydrogénolyse des aziridines en amines primaires (6)), et d'autre part, par analyse spectroscopique, en particulier par résonance magnétique nucléaire du proton et par infra-rouge. Nous ne donnerons ici que les signaux caractéristiques nécessaires à l'identification des structures. Les déplacements chimiques et constantes de couplages relatifs à chaque produit sont donnés dans la partie expérimentale.

Les aziridines bicycliques α,β -insaturées étant les plus riches en information de par la présence des protons éthyléniques, seront étudiées en premier lieu.

TABLEAU 4. Comparaison entre les réductions dans l'éther et le THF (pour l'isophorone avec le Red-Al)

Solvant	Rapport Z:E	Amines			Aziridines				
		Primaires	Secon- daires	Éthylé- niques	Saturées		Éthyléniques		
					6	7	8	9	25
THF	1:1	0%	5%	1%	2%	45%	15%	32%	
	1:2	3%	4%	1%	2%	55%	11%	24%	
Et ₂ O	1:1	2%	12%	6%	7%	42%	10%	21%	
	1:2	2%	9%	4%	5%	58%	7%	15%	

Etudes des aziridines α,β -éthyléniques

Les spectres r.m.n. des aziridines éthyléniques présentent plusieurs types de signaux caractéristiques : (i) entre 4 et 6 p.p.m., les protons éthyléniques ; (ii) entre 1.8 et 2.5 p.p.m., les protons des carbones tête de pont en position 1 et 6 ; ces signaux, plus ou moins séparés, permettent de confirmer la position *cis* de ces deux protons (constante de couplage classique $J_{1,6} = 6$ Hz) (13) ; leurs déplacements chimiques et les autres constantes de couplage sont caractéristiques de la structure de la molécule ; (iii) entre 0.5 et 0.8 p.p.m., le proton de la fonction aziridine ; (iv) les signaux des autres protons du cycle ne sont que très rarement exploitables.²

Les aziridines éthyléniques à double liaison exocyclique sont de plus, caractérisées par le système vinylique, observable en infra-rouge (3080, 1650 et 880 cm^{-1}). L'ensemble des signaux caractérisant les aziridines insaturées étudiées et leurs évolutions pour les différents isomères sont résumés dans le schéma 10.

Nous noterons en particulier : (i) les protons éthyléniques résonnant pour chaque type de structure à des champs bien différenciés (5.60, 5.20, 4.94 et 4.80 p.p.m.) ; (ii) les protons en tête de pont et en particulier, le proton en C₁ faiblement sensible aux effets de substitution.

Etudes des aziridines bicycliques saturées

Du fait de l'absence de liaison éthylénique, les protons résonnent à des champs très voisins, ce qui rend les spectres r.m.n. de composés

²Il a cependant été possible, pour certains composés, en particulier pour les dérivés de l'isophorone oxime 1, d'attribuer un grand nombre de signaux et dans certains cas, de mettre en évidence l'existence de conformations privilégiées. Nous ne développerons pas ici ce problème conformationnel, bien que le simple spectre r.m.n. (Varian A 60A, température ambiante, sans découplage) permette sa mise en évidence ; ces différents problèmes seront exposés dans un prochain mémoire.

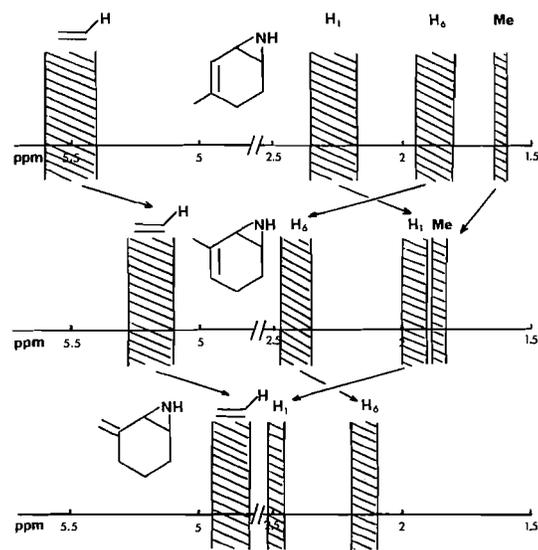
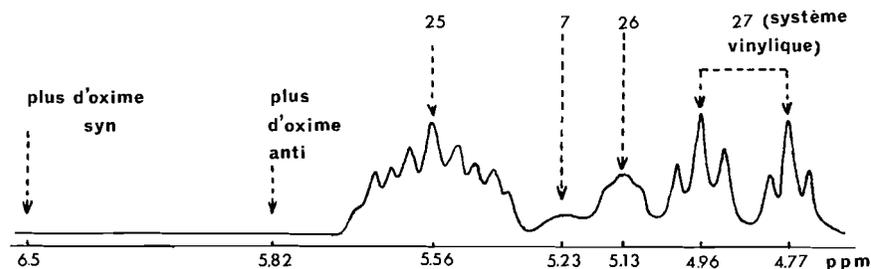


SCHÉMA 10

beaucoup plus complexes que ceux précédemment décrits. De plus, un nouveau problème apparaît : la position *cis* ou *trans* des différents substituants par rapport au cycle aziridinique. Ce problème d'isomérisie ayant été résolu par hydrogénolyse (6) (voir partie expérimentale) ; il nous a donc été possible de relever les principales caractéristiques r.m.n. des différentes aziridines saturées.

Les cyclohexénimines méthylées en tête de pont présentent peu de signaux exploitables, le méthyle tête de pont blindant le proton voisin en C₆. Seul, le déblindage de ce méthyle (1.20 p.p.m.) est notable.

Les isomères *cis* et *trans* des différentes cyclohexénimines méthylées en position 2 présentent des spectres r.m.n. voisins ; cependant, nous pouvons dégager des valeurs observées un certain nombre de résultats caractéristiques. La substitution en C₂ ou C₅ entraîne un blindage



SCHEMA 11

des protons en tête de pont lorsqu'elle s'effectue en *trans* du petit cycle, tandis que la substitution en *cis* provoque des effets négligeables. Les couplages vicinaux des protons en C₁ et C₆ sont un critère valable (s'ils sont mesurables). Nous noterons en particulier le couplage $J_{1,2}$ nul, caractéristique des composés **9** et **13**, tous deux *trans* méthylés.

Etudes des amines éthyléniques

Dans cette série, trois types de signaux sont exploitables : (i) à champ faible, le proton éthylénique centré vers 5.35 p.p.m.; (ii) vers 3.2 p.p.m., le proton en α du NH₂ fonctionnel; (iii) vers 1.65 p.p.m., le méthyle éthylénique.

Il est, de plus, possible de différencier les amines méthylées, soit en C₂, soit en C₃; en effet, le signal des protons du méthyle est légèrement déblindé lorsque ce dernier est en C₂ (1.70 p.p.m. au lieu de 1.63 p.p.m. en position C₃). Inversement, le proton éthylénique en C₂ (5.25 p.p.m.) est blindé par rapport à un proton en C₃ (5.33 p.p.m.). Cependant, la largeur à mi-hauteur du signal de ce proton éthylénique reste le critère le plus significatif : elle est d'environ 6 Hz pour le proton en C₂ (un seul couplage vicinal $J_{1,2}$) et d'environ 10 Hz pour le proton en C₃ (deux couplages vicinaux).

Etudes des amines secondaires transposées et de l'imine **35**

Les spectres r.m.n. des amines secondaires transposées sont assez peu explicites, la plupart des signaux étant superposés. La seule partie intéressante du spectre (entre 2.40 et 3.0 p.p.m.) concerne les protons portés par les carbones C₂ et C₇ en α de la fonction amine. L'intégration des signaux de cette région du spectre est liée au nombre de ces protons; trois protons pour les composés **14** et **18**, méthylés en C₂; quatre protons pour le composé **10**, confirmant l'absence de substitution en α de l'azote.

Pour le composé **35**, la présence d'une double liaison, l'absence de proton éthylénique et de proton fonctionnel lié à l'azote sont en bon accord avec la structure proposée pour ce composé basique. Ce produit disparaît du mélange réactionnel (avec l'amine β,γ -éthylénique) par simple lavage avec une solution de chlorure d'ammonium, ce qui n'est pas le cas pour les aziridines moins basiques et plus stables. Bien que l'hydrogénolyse en amine **18** n'ait pu être réalisée, les données i.r., r.m.n., masse et les travaux de C. Glacet et ses collaborateurs (2) confirment la structure proposée.

Cette étude r.m.n. nous a permis de confirmer les structures de tous les composés azotés synthétisés ainsi que d'envisager un dosage des mélanges réactionnels : les composés insaturés présentent tous, à champ faible, des signaux qui caractérisent leur appartenance à une série de composés bien déterminée, de plus, dans une même série, ces déplacements permettent de déduire directement la substitution. Une telle spécificité des déplacements chimiques et surtout l'absence de toute superposition de signaux, permet, pour chaque oxime réduite, un dosage du mélange réactionnel par intégration des signaux des protons éthyléniques (schéma 11), confirmant ainsi les résultats des chromatographies en phase gazeuse.

Partie expérimentale

Conditions générales

Les spectres i.r. ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457. Les masses des composés ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre Varian MAT 111 (14).

Les caractéristiques r.m.n. ont été obtenues sur appareil Varian A 60A en utilisant le tétrachlorure de carbone et le chloroforme deutérié comme solvants et le tétraméthylsilane comme référence interne.

La pureté des oximes a été vérifiée par c.p.v. sur appareil Perkin-Elmer F 11, équipé d'une colonne analytique de 1.60 m (diamètre $\frac{1}{8}$ po) imprégnée d'une

TABLEAU 5. Résultats des différentes oximations

Cétones de départ	pH d'oximation	Oximes synthétisées		Point de fusion (°C)	Rendement (%)	M ⁺ m/e
Isophorone	basique	33%Z	67%E	73-75	87	153
	acide	50%Z	50%E	73-75	58	
Méthyl-3 cyclohexène-2 one-1	basique	33%Z	67%E	49	75	125
	acide	100%Z	0%E	82	37	
Carvone	basique		3 E	71	75	165
Méthyl-2 cyclohexène-2 one-1	basique		4 E	63	76	125
Pipéritone	acide		5 Z	98-99	45	167

phase Carbowax 20 M à 10% sur support Chromosorb WDMCS, température 130 °C, vecteur azote.

La chromatographie gazeuse des aziridines a été effectuée sur deux colonnes différentes : (1) colonne analytique A : 3 m (diamètre $\frac{1}{8}$ po), Chromosorb P80/100 imprégné de 2% de potasse et 12.5% d'Hyprose; vecteur azote 3 cm/s; température de 100 à 120 °C; (2) colonne analytique B : 3 m (diamètre $\frac{1}{8}$ po), Chromosorb WDMCS 80/100 imprégné de 5% de potasse et de 10% de Carbowax 20M; vecteur azote 3 m/s; température de 95 à 125 °C.

La séparation des amines et des aziridines a été faite par chromatographie préparative en phase gazeuse sur un appareil Carlo Erba Fractovap 2400V : (1) colonne A préparative : 2 m (diamètre $\frac{3}{8}$ po), Chromosorb P80/100 imprégné de 2% de potasse et de 12% d'Hyprose; vecteur azote 4 cm/s; température de 110 à 130 °C; (2) colonne B préparative : 4 m (diamètre $\frac{3}{8}$ po), Chromosorb P80/100 imprégné de 5% de potasse et de 12.5% de Carbowax 20M; vecteur azote 4 cm/s; température 140 °C.

Les séparations de certains composés étant améliorées sur Carbowax ou sur hyprose, l'emploi de deux types de colonne nous a paru préférable.

Procédés généraux de préparation des oximes

Les méthodes de synthèses d'oximes α,β -éthyléniques, décrites par Sato et al. (15) ont toujours été employées. Cependant, si trois cyclohexénones ne peuvent conduire qu'à des oximes d'un seul type de configuration *E* ou *Z*, à cause de la substitution en α de la fonction carbonyle (cas des oximes 3, 4 et 5), il n'en est pas de même pour l'isophorone et la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 dont les oximes peuvent être *Z* et *E* et où il est important d'obtenir des proportions variables d'isomères. En fait, le pH du milieu réactionnel oriente la synthèse vers la formation préférentielle d'un des isomères *syn* ou *anti* de l'oxime. Ainsi :

(a) Synthèse à pH basique : suivant (15), on obtient pour 1 un mélange d'isomères *Z* et *E* en proportion 1:2. Ce mélange peut être réduit tel quel ou être préalablement cristallisé dans un mélange éthanol-eau (90:10) de manière à isoler l'isomère *E* majoritaire (p.f. 98 °C). De même, les isomères *Z* et *E* de l'oxime 2 sont obtenus en proportion 1:2 avec un rendement de 75%.

(b) Synthèse à pH acide : on obtient le chlorhydrate des oximes. Celles-ci sont régénérées par lavage de leur

chlorhydrate avec une solution aqueuse de soude. L'oxime 1 est présente sous la forme des deux isomères *Z* et *E* en proportions égales (1:1) tandis que l'oxime 2 n'est isolée que sous la forme *Z*.

Le tableau 5 résume les résultats des différentes oximations.

Les études r.m.n. des oximes de cyclohexénones ayant été déjà décrites pour la plupart (15, 16, 17), l'identification des oximes 3 et 4 d'isomérisation *E* et de l'oxime 5 d'isomérisation *Z*, n'offre aucune difficulté. Cependant, les spectres r.m.n. des oximes 1 et 2 existant sous les formes *Z* et *E* permettent d'établir les proportions exactes d'isomères grâce aux déplacements chimiques du proton éthylénique qui est fortement influencé par la position du groupement hydroxyle (tableau 6).

Par ailleurs, les spectres i.r. (KBr) de ces oximes présentent toutes les bandes caractéristiques du groupement oximino : 3290-3180 cm^{-1} (ν —OH), 1640 cm^{-1} (ν C=N), 930-970 cm^{-1} (ν N—O).

Procédés généraux de réduction

Réduction par LiAlH_4 dans l'éther diéthylique

Les réductions sont menées dans un ballon bicol de 250 cm^3 équipé d'un réfrigérant, surmonté d'un tube desséchant et d'une agitation magnétique. A une suspension de 1.90 g (50 mmol) de LiAlH_4 dans 80 cm^3 d'éther anhydre, refroidie à 0 °C, on ajoute sous agitation, une solution de 10 mmol d'oxime dans 20 cm^3 de ce solvant. A la fin de l'addition, la solution est portée au reflux. La fin de la réaction est indiquée par la disparition de l'oxime en c.p.v. et c.c.m. (hexane, benzène, éther, 5:3:2). Le mélange réactionnel est alors hydrolysé à 0 °C par addition d'eau. Les produits de la réaction sont alors extraits au pentane ou à l'éther, puis séchés sur carbonate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le mélange réactionnel est soumis aux différentes analyses.

Réduction par LiAlH_4 dans le tétrahydrofurane

Les conditions opératoires sont identiques aux précédentes, à l'exception de l'étape finale. Lorsque l'oxime a entièrement réagi, le THF est évaporé sous pression réduite entre 45 et 50 °C. Le résidu est repris par un volume égale d'éther diéthylique et hydrolysé dans ce solvant par addition d'eau à 0 °C. Cette technique a pour but d'éviter que des produits de réduction volatils soient

TABLEAU 6. Déplacements chimiques des protons éthyléniques des oximes **1**, **2** et **5** ($\delta_2\text{H} - \delta_1\text{H}$ mesure à la fois l'effet de solvant et l'effet résultant de la protonation)

Oximes	$\delta_1\text{H}$ Éthylénique (oxime) (CCl_4 réf. TMS)		$\delta_2\text{H}$ éthylénique (chlorhydrate de l'oxime) (CDCl_3 réf. TMS)		$\delta_2\text{H} - \delta_1\text{H}$	
	Z	E	Z	E	Z	E
	1	6.62	5.91	6.66 6.77	ou* 6.77	0.04 0.15
2	6.61	5.90	6.73	6.84	0.12	0.94
5	6.54		6.61		0.07	

*Le chlorhydrate de l'oxime **1** *syn* (ou *anti*) n'a pas été isolé pur.

perdus lors de l'élimination du solvant de la réaction.

Réduction par le Red-Al dans le tétrahydrofurane

Les réductions sont effectuées dans un ballon bicol de 250 cm³ équipé d'un réfrigérant surmonté d'un tube desséchant et d'une agitation magnétique. La quantité appropriée de Red-Al (solution commerciale à 70% dans le benzène), soit 14.4 g pour 50 mmol est d'abord concentrée sous vide à 50 °C afin d'éliminer le benzène. Le réactif est ensuite dilué dans 80 cm³ de THF anhydre; 10 mmol d'oxime dissoutes dans 20 cm³ de ce solvant sont alors additionnées lentement à cette solution refroidie à 0 °C et agitée magnétiquement. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté au reflux. La réduction de l'oxime est suivie par c.p.v. et c.c.m. La phase finale de la manipulation est identique à celle déjà décrite pour LiAlH₄: le THF est remplacé par de l'éther sulfurique anhydre avant l'hydrolyse. Celle-ci est effectuée par une solution aqueuse de soude 5 N à 0 °C. Les produits de la réaction sont extraits au pentane ou à l'éther. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer le glyme (produit d'hydrolyse du Red-Al). Elle est ensuite séchée sur carbonate de sodium. Enfin, le solvant est évaporé sous vide et le mélange réactionnel est soumis aux différentes analyses.

Analyses et identifications des produits de réduction

Dans tous les cas, les rendements des réductions en produits azotés varient de 60 à 70%. Ceux-ci ont été calculés approximativement à partir du poids du résidu réactionnel sur la base des masses moléculaires des composés obtenus, de leurs proportions chromatographiques et à l'aide de la technique des références internes.

Les études spectroscopiques, et en particulier, la résonance magnétique nucléaire du proton, nous ont permis d'identifier sans ambiguïté les structures de tous les composés isolés. Ces études détaillées font l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

Cependant, afin de préciser avec une certitude absolue la configuration de chaque aziridine isomère, nous avons été conduits à pratiquer une analyse chimique pour chaque diastéréoisomère. Les méthodes d'analyses chimiques appropriées à l'étude structurale des aziridines sont basées sur l'ouverture de l'hétérocycle azoté; l'ouverture par hydrogénolyse catalytique est la plus commode (6): l'aziridine ne peut donner que deux amines primaires, isomères de position qui ont même configuration que l'aziridine de départ.

L'hydrogénolyse sur nickel de Raney des différentes aziridines isolées, suivant la méthode de Takano et ses collaborateurs (6) conduit à des amines primaires connues (17). Ainsi, les caractéristiques r.m.n. des amines obtenues, comparées à celles décrites dans la littérature, nous ont permis d'assigner toutes les configurations.

Absorption r.m.n. et i.r.

Nous utilisons les dénominations suivantes: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet.

Aziridines α,β -éthyléniques à double liaison intracyclique

Composé **25**: r.m.n. δ (p.p.m.) 5.56 (H en C₂, d de d équadruplé, $J_{1,2} = 4.5$ Hz, $J_{2,4a} = 3$ Hz, $J_{2,\text{CH}_3} = 1.5$ Hz), 2.16 (H en C₁, d de d, $J_{1,2} = 4.5$ Hz, $J_{1,6} = 6$ Hz), 1.90 (H axial en C₄, d, $J_{4,4} = 17$ Hz), 1.86 (H en C₆, d de d, $J_{1,6} = 6$ Hz, $J_{6,4e} = 1.6$ Hz), 1.62 (CH₃ en C₃, d, $J_{2,\text{CH}_3} = 1.5$ Hz), 1.35 (H équatorial en C₄, d de d, $J_{4,4} = 17$ Hz, $J_{4e,6} = 1.6$ Hz), 1.10 et 0.85 (2CH₃ équatorial et axial en C₅, 2s), 0.58 (H fonctionnel); i.r. (cm⁻¹) 3230 (v NH), 3030 et 835 (CH éthylénique), 1665 (v C=C) 1370 et 1360 (*gem*-diméthyle).

Composé **26**: r.m.n. δ (p.p.m.) 5.13 (H en C₃, m, $J_{3,\text{CH}_3} = 1.2$ Hz), 2.40 (H en C₆, m, $J_{1,6} = 6$ Hz, $J_{5a,6} \approx J_{5e,6} \approx 3$ Hz), 2.03 (H en C₁, d, $J_{1,6} = 6$ Hz), 1.84 (CH₃ en C₂, d, $J_{3,\text{CH}_3} = 1.2$ Hz), 1.01 et 0.96 (2CH₃ en C₄, 2s), 0.50 (H fonctionnel); i.r. (cm⁻¹) 3250 (v NH), 3010 et 800 (CH éthylénique), 1650 (v C=C), 1380 et 1360 (*gem*-diméthyle).

Composé **28**: r.m.n. δ (p.p.m.) 5.64 (H en C₂, m, $J_{1,2} = 4.5$ Hz, $J_{2,\text{CH}_3} = 1$ Hz), 2.25 (H en C₁, $J_{1,2} = 4.5$ Hz, $J_{1,6} = 6$ Hz), 1.90 (H en C₆, m, $J_{1,6} = 6$ Hz), 1.63 (CH₃ en C₃, d, $J_{2,\text{CH}_3} = 1$ Hz), 0.72 (H fonctionnel); i.r. (cm⁻¹) 3250 (v NH), 3075 et 830 (CH éthylénique), 1643 (v C=C).

Composé **29** \equiv **32**: r.m.n. δ (p.p.m.) 5.25 (H en C₃, m, $J_{1,3} = 1$ Hz), 2.38 (H en C₆, m, $J_{1,6} = 6$ Hz), 1.96 (H en C₁, m, $J_{1,3} = 1$ Hz, $J_{1,6} = 6$ Hz), 1.84 (CH₃ en C₂), 0.72 (H fonctionnel); i.r. (cm⁻¹) 3350, 3250 (v NH), 3010 et 815 (CH éthylénique), 1665 (v C=C).

Composé **31** (2 isomères): r.m.n. δ (p.p.m.) 5.24 (H en C₃), 4.83 et 4.73 (CH₂ isopropényle), 2.66 (H en C₅), 2.40 (H en C₆), 1.90, 1.83 et 1.71 (CH₃ en C₂ et CH₃ isopropényle), 0.73 (H fonctionnel); i.r. (cm⁻¹) 3240 (v NH), 3085, 3075 (v C=CH₂), 1650 (v C=C), 885 et 820 (CH éthyléniques), 3040 (γ C=C-H).

Composé **33** (2 isomères): r.m.n. δ (p.p.m.) 5.24 (H en

C_3 , m, $J_{1,3} = 0.5$ Hz), 2.28 (H en C_6 , m, $J_{1,6} = 6$ Hz, $J_{5,6} = 6$ Hz), 1.95 (H en C_1 , m, $J_{1,6} = 6$ Hz, $J_{1,3} = 0.5$ Hz), 1.84 (CH_3 en C_2), 0.99 et 0.90 (2 CH_3 isopropyle, 2s, $J_{isopropyle\ H,CH_3} = 6$ Hz), 0.80 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3240 (v NH), 3010-818 (CH éthylénique), 1650 (v C=C), 1385-1370 (*gem*-diméthyle).

Aziridines α,β -éthyléniques à double liaison exocyclique
Composé 27: r.m.n. δ (p.p.m.) 4.90 et 4.77 (2H éthyléniques, d de d, $J_{7,7} = 1.7$ Hz, $J_{7a,3a} \approx J_{7b,3a} = 1.5$ Hz), 2.51 (H en C_1 , d, $J_{1,6} = 6$ Hz), 2.22 (H en C_6 , d de t, $J_{1,6} = 6$ Hz, $J_{5e,6} = 6$ Hz, $J_{5a,6} = 3$ Hz), 2.10 (H axial en C_5 , d de d, $J_{5,5} = 13$ Hz, $J_{5a,6} = 3$ Hz), 1.60 (H équatorial en C_5 et 2H en C_3), 0.88 et 0.77 (2 CH_3 en C_4 , s), 0.50 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3250 (v NH), 3080 et 880 (CH_2 vinylique), 1650 (v C=C) 1390 et 1367 (*gem*-diméthyle).

Composé 30: r.m.n. δ (p.p.m.) 4.94 et 4.84 (2H éthyléniques), 2.49 (H en C_1 , $J_{1,6} = 6$ Hz), 2.30 (H en C_6 , m, $J_{1,6} = 6$ Hz, $J_{5,6\ moyen} = 3$ Hz), 0.73 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3240 (v NH), 3085, 880 (CH_2 vinylique), 1655 (v C=C).

Composé 34 (2 isomères): r.m.n. δ (p.p.m.) 4.90 et 4.77 (2H éthyléniques), 2.49 (H en C_1 , m, $J_{1,6} = 6$ Hz), 2.10 (H en C_6 , m, $J_{1,6} = 6$ Hz, $J_{5,6\ moyen} = 3$ Hz), 1.01 et 0.85 (2 CH_3 isopropyle, 2d, $J_{H-CH_3} = 7$ Hz), 0.50 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3230 (v NH), 3075-880 (CH_2 vinylique), 1645 (v C=C), 1385-1370 (*gem*-diméthyle).

Cyclohexénimines méthylées en tête de pont

Composé 17 (2 isomères): r.m.n. δ (p.p.m.) 4.60 (CH_2 isopropényle), 1.80 (H en C_6), 1.65 (CH_3 isopropényle), 1.22 (CH_3 en tête de pont C_1), 0.90 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3282-3275 (v NH), 3080 et 870 (CH_2 éthylénique), 1645 (v C=C).

Composé 20: r.m.n. δ (p.p.m.) 1.80 (H en C_6), 1.20 (CH_3 en tête de pont C_1), 0.18 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3250 (v NH).

Cyclohexénimines trans méthylées en position 2

Composé 9 *trans*: r.m.n. δ (p.p.m.) 2.12 (H en C_6 , m, $J_{1,6} = 6$ Hz, $J_{6,5a} = 4$ Hz, $J_{6,5e} = 1.5$ Hz), 1.75 (H en C_1 , d, $J_{1,2} = 0$ Hz, $J_{1,6} = 6$ Hz), 1.05 (CH_3 en C_2 , d, $J_{2,CH_3} = 7$ Hz), 0.92 et 0.86 (2 CH_3 en C_4 , 2s), 0.50 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3250 (v NH), 1390-1370 (*gem*-diméthyle).

Composé 13 *trans*: r.m.n. δ (p.p.m.) 2.09 (H en C_6 , $J_{1,6} = 6$ Hz), 1.73 (H en C_1 , d, $J_{1,2} = 0$ Hz, $J_{1,6} = 6$ Hz), 1.05 (CH_3 en C_2 , d, $J_{2,CH_3} = 7$ Hz), 0.30 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3250 (v NH).

Composé 24 *trans-trans*: r.m.n. δ (p.p.m.) 1.87 (2H en C_1 et C_6), 1.03 (CH_3 en C_2 , d, $J_{2,CH_3} = 7$ Hz), 0.98 et 0.95 (2 CH_3 isopropyle, 2d, $J_{H,CH_3} = 6.5$ Hz), 0.61 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3250 (v NH), 1387-1370 (*gem*-diméthyle).

Cyclohexénimines cis méthylées en position 2

Composé 8 *cis*: r.m.n. δ (p.p.m.): 2.00 (2H en C_1 et C_6), 0.99 (CH_3 en C_2 , d, $J_{2,CH_3} = 7$ Hz), 0.83 et 0.80 (2 CH_3 en C_4), 0.57 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3280 (v NH), 1385-1360 (*gem*-diméthyle).

Composé 12 *cis*: r.m.n. δ (p.p.m.) 2.00 (2H en C_1 et C_6), 0.99 (CH_3 en C_2 , d, $J_{2,CH_3} = 7$ Hz), 0.70 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3260 (v NH).

Composé 21 *cis-cis*: r.m.n. δ (p.p.m.) 2.10 (2H en C_1 et C_6), 0.98 (CH_3 en C_2 , d, $J_{2,CH_3} = 7$ Hz), 1.00 et 0.95 (2 CH_3 isopropyle, 2d, $J_{H,CH_3} = 6.5$ Hz), 0.30 (H fonctionnel); i.r. (cm^{-1}) 3245 (v NH), 1385-1367 (*gem*-diméthyle).

Amines éthyléniques

Composé 7: r.m.n. δ (p.p.m.) 5.23 (H en C_2), 3.20 (H en C_1), 1.62 (CH_3 en C_3), 1.23 (2H fonctionnels), 0.95 et 0.85 (2 CH_3 en C_5); i.r. (cm^{-1}) 3370-3300 (v NH_2), 3030-815 (CH éthylénique), 1590 (v C=C), 1380-1360 (*gem*-diméthyle).

Composé 11: r.m.n. δ (p.p.m.) 5.28 (H en C_2), 3.20 (H en C_1), 1.63 (CH_3 en C_3), 0.91 (2H fonctionnels); i.r. (cm^{-1}) 3360-3300 (v NH_2), 3025-810 (CH éthylénique), 1610 (v C=C).

Composé 15 *cis*: r.m.n. δ (p.p.m.) 5.39 (H en C_3), 4.70 (CH_2 isopropényle), 3.25 (H axial en C_1), 1.70 (CH_3 en C_2 et CH_3 isopropényle), 1.00 (2H fonctionnels); i.r. (cm^{-1}) 3370-3300 (v NH_2), 3085-3077 (v C= CH_2), 3010 (v C=CH), 1648-1600 (v C=C), 885-800 (CH éthylénique).

Composé 16 *trans*: r.m.n. δ (p.p.m.) 5.34 (H en C_3), 4.64 (CH_2 isopropényle), 3.12 (H en C_1 , t, $J_{1,6a} = J_{1,6e} = 4$ Hz), 1.70 (CH_3 en C_2 et CH_3 isopropényle), 1.70 (2H fonctionnels); i.r. (cm^{-1}) 3370-3290 (v NH_2), 3080-3075 (v C= CH_2), 3010 (v C=CH), 1648-1610 (v C=C), 885-805 (CH éthylénique).

Composé 19: r.m.n. δ (p.p.m.) 5.33 (H en C_3), 3.02 (H en C_1), 1.70 (CH_3 en C_2), 0.95 (2H fonctionnels); i.r. (cm^{-1}) 3360-3290 (v NH_2), 3020-795 (CH éthylénique), 1600 (v C=C).

Amines secondaires transposées. Imine 35

Composé 10: r.m.n. δ (p.p.m.) 2.95 (H équatorial en C_2 , $J_{2,2} = 13$ Hz, $J_{2e,3} = 4$ Hz), 2.46 (H axial en C_2 , d de d, $J_{2,2} = 13$ Hz, $J_{2a,3} = 9$ Hz), 2.30 (H fonctionnel), 0.92 (CH_3 en C_3 , d, $J_{3,CH_3} = 7$ Hz); i.r. (cm^{-1}) 3320 (v NH).

Composé 14 (2 isomères): r.m.n. δ (p.p.m.) 4.60 (CH_2 isopropényle), 3.00 (H fonctionnel), 3.05 (H équatorial en C_7 , $J_{7,7} = 13$ Hz, $J_{7e,6a} = J_{7e,6e} = 4$ Hz), 2.57 (H axial en C_7 , $J_{7,7} = 13$ Hz, $J_{7a,6a} = 13$ Hz, $J_{7a,6e} = 4$ Hz), 1.66 (CH_3 isopropényle), 1.02 (CH_3 en C_2 , d, $J_{2,CH_3} = 7$ Hz); i.r. (cm^{-1}) 3360 (v NH), 3090-885 (CH_2 éthylénique), 1630 (v C=C).

Composé 18: r.m.n. δ (p.p.m.) 1.90 (H fonctionnel), 1.04 (CH_3 en C_2 , d, $J_{2,CH_3} = 7$ Hz); i.r. (cm^{-1}) 3350 (v NH).

Composé 35 (imine): r.m.n. δ (p.p.m.) 3.40 (2H en C_7), 2.28 (2H en C_3), 1.92 (CH_3 en C_2); i.r. (cm^{-1}) 1662 (v C=N).

Procédé général d'hydrogénolyse des aziridines

L'hydrogénolyse des aziridines se fait sous atmosphère d'hydrogène dans un hydrogénateur de Brown. A une suspension de 0.9 g de nickel de Raney dans 10 cm^3 de méthanol anhydre sont ajoutées 2 mmol d'aziridine. Après introduction de l'hydrogène dans le réacteur, le mélange est agité magnétiquement. La réaction est terminée lorsqu'il n'y a plus absorption d'hydrogène. Les produits formés sont analysés par c.p.v. sur colonne analytique B. Une première identification des amines formées est effectuée par comparaison des temps de rétention avec des échantillons purs. La solution méthanolique est ensuite filtrée; 2 mmol d'acide acétique sont ajoutées à froid afin de former les acétates des produits de réduction. Le méthanol est alors évaporé sous vide. Les acétates sont dissouts dans 2 cm^3 d'eau et basicifiés par une solution de soude 5 N. Les amines sont extraites au pentane et séchées sur carbonate de sodium. Le mélange réactionnel obtenu par évaporation du solvant

est analysé par r.m.n. Les spectres obtenus, comparés à ceux de Feltkamp et al. (18), ont permis de préciser toutes les configurations. Notons qu'il est parfois possible d'isoler l'une des deux amines formées par cristallisation sélective de son acétate dans l'éther anhydre. Le rendement des réactions, mesuré après passage à l'acétate, basification et extraction au pentane, est de l'ordre de 90%. L'analyse par c.p.v. montre que toute l'aziridine de départ est réduite au bout d'un jour de réaction, environ.

Les auteurs remercient Monsieur J. Cassan pour l'enregistrement des spectres de masse et Mademoiselle Y. Girault qui leur a fourni la plupart des échantillons d'amines primaires authentiques.

1. J. R. DIMMOCK, W. A. TURNER, P. J. SMITH et R. G. SUTHERLAND. *Can. J. Chem.* **51**, 427 (1973).
2. G. RICART, D. COUTURIER et C. GLACET. *C.R. Acad. Sci. Ser. C.* **277**, 519 (1973).
3. M. Y. SHANDALA, M. D. SALOMON et E. S. WAIGHT. *J. Chem. Soc.* 892 (1965).
4. K. KOTERA, Y. TAKANO, A. MATSUMURA et K. KITAHONOKI. *Tetrahedron*, **26**, 539 (1970).
5. L. FERRERO, M. DECOUZON et M. AZZARO. *Tetrahedron Lett.* 4151 (1973).
6. K. KITAHONOKI, Y. TAKANO et H. TAKAHASHI. *Tetrahedron*, **24**, 4605 (1968).
7. H. TANIDA, T. OKADA et K. KOTERA. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 934 (1973).
8. L. FERRERO, S. GERIBALDI et M. AZZARO. *Rev. Roum. Chim.* **8** (1975).
9. G. RICART. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2607 (1974).
10. M. CERNY, J. MALEK, M. CAPKA et V. CHUALOVSKY. *Tetrahedron Lett.* 1033 (1969).
11. L. FERRERO, M. ROUILLARD, M. DECOUZON et M. AZZARO. *Tetrahedron Lett.* 131 (1974).
12. O. KRIZ, B. CASENSKY et O. SROUF. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 842 (1973).
13. G. SWIFT et D. SWERN. *J. Org. Chem.* **32**, 511 (1967).
14. J. CASSAN, M. DECOUZON, L. FERRERO et M. AZZARO. *C.R. Acad. Sci. Ser. C.* **280**, 33 (1975).
15. T. SATO, H. WAKATSULA et K. AMANO. *Tetrahedron*, **29**, 5381 (1971).
16. A. ZABZA, C. WAWRZENCZYK et M. KUCZYNSKI. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **20**, 631 (1972).
17. B. L. FOX, J. E. REBOULET, R. E. RONDEAU et H. M. ROSENBERG. *J. Org. Chem.* **35**, 4234 (1970).
18. H. FELTKAMP, F. KOCH et T. N. THANH. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **95**, 707 (1967).