

REDUCTION DE PHENYLSULFONYL-2 AZIRIDINES. SYNTHESE DE PHENYLTHIO-2 AZIRIDINES

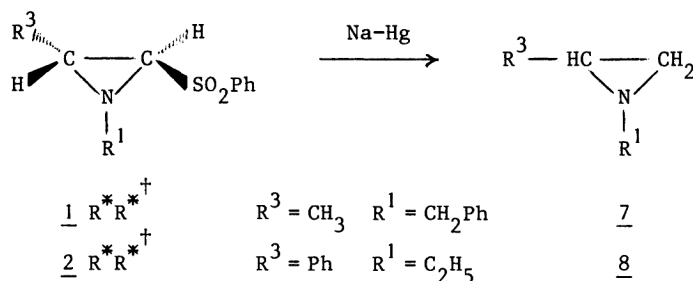
Jean-Marc GAILLOT, Yvonne GELAS-MIALHE et Roger VESSIERE*

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Clermont II,
B.P. 71, 63170 Aubière, France

Reductive cleavage of 2-phenylsulfonylaziridines with sodium amalgam provides an attractive synthetic route to 2-unsubstituted aziridines. LiAlH_4 gives several compounds. DIBAH causes a sulfur-oxygen cleavage to form 2-phenylthioaziridines which are also prepared from 2-phenylsulfinylaziridines.

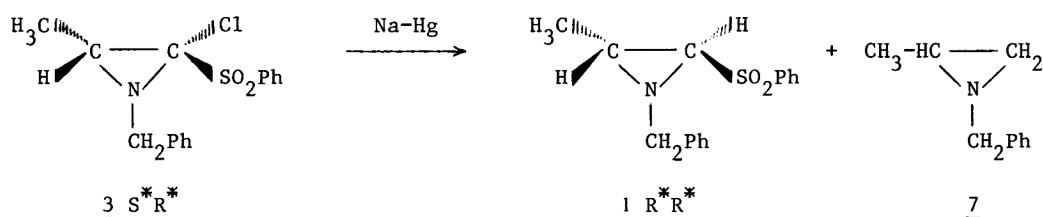
Nous avons décrit précédemment^{1,2)} la synthèse des sulfonyl-2 et halogéno-2 sulfonyl-2 aziridines. Ces composés ont été utilisés comme intermédiaires de synthèse et nous montrons dans cette publication que leur réduction est possible sans ouverture du cycle aziridine. L'évolution de cette réaction est fonction de l'agent réducteur employé. Elle peut conduire avec des rendements quantitatifs aux aziridines non fonctionnalisées en position 2 ; elle permet également d'accéder à des phénylthio-2 aziridines, composés à notre connaissance très peu étudiés,³⁾ que nous avons également obtenus par réduction des phénylsulfinyl-2 aziridines.

Les phénylsulfonyl-2 aziridines 1 et 2¹⁾ traitées par l'amalgame de sodium selon une réaction décrite^{4,5)} fournissent avec un rendement quantitatif les aziridines non fonctionnalisées 7 et 8 identifiées par leurs spectres de RMN ^1H :¹⁰⁾



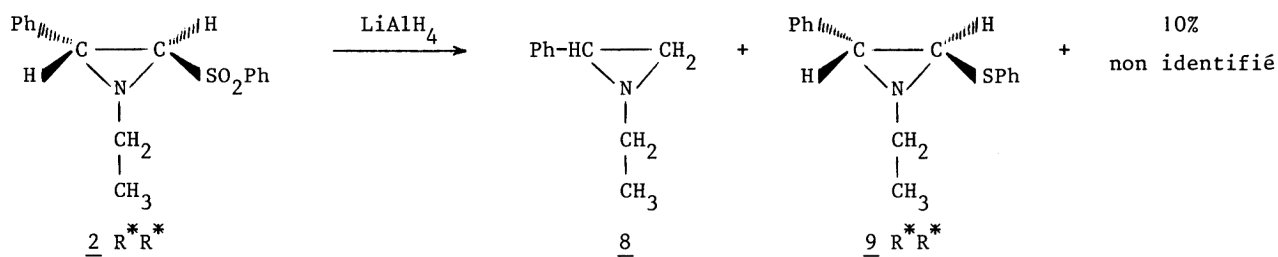
Cette réaction peut constituer un nouveau procédé de synthèse des aziridines non fonctionnalisées à partir des phénylsulfonyl-2 aziridines accessibles avec de bons rendements sans difficultés particulières.¹⁾ En revanche, l'amalgame de sodium ne réagit pas avec les benzyl-1 méthylsulfonyl-2 et benzyl-1 isopropylsulfonyl-2 aziridines. La chloro-2 phénylsulfonyl-2 aziridine 3 est également réduite par l'amalgame de sodium. Deux produits sont formés au cours de la réaction, ils sont identifiés à la sulfonyl-2 aziridine 1 (90% du mélange) et au composé 7 (10%) précédemment identifié :

† Les termes R^{*}R^{*} et S^{*}R^{*} définissent la configuration relative des atomes de carbone C-2 et C-3 du cycle aziridine.

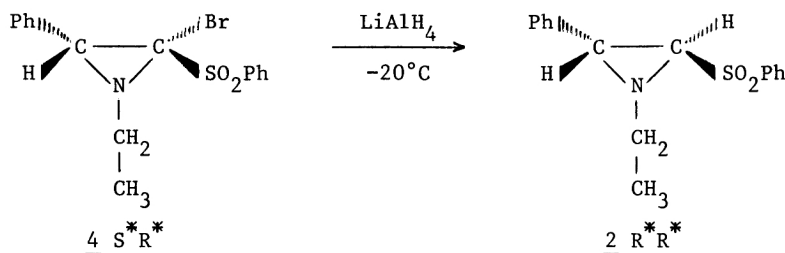


Cette réaction montre clairement que la réduction de l'halogène est plus rapide que celle du reste sulfonyle ; l'obtention d'halogéno-2 aziridines selon cette réaction n'est donc pas possible.

Un autre agent réducteur des sulfones couramment employé est l'hydruide de lithium aluminium. 5e,6) En accord avec certains résultats de la littérature, 5e) ce réactif s'est révélé beaucoup moins sélectif que l'amalgame de sodium. Au départ de l'aziridine 1 plusieurs composés sont formés ; seul est identifié le produit prépondérant dans cette réaction qui correspond à l'aziridine réduite 7. Trois composés sont formés par action de LiAlH₄ sur l'aziridine 2. Ils sont séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice. Deux d'entre eux sont identifiés, l'un (45%) à l'aziridine réduite 8, l'autre (45%) à l'éthyl-1 phénylthio-2 phényl-3 aziridine 9 R^{*}R^{*} (J_{H-2-H-3} = 3Hz) ; 10) le troisième produit formé (10%) n'a pas été identifié :

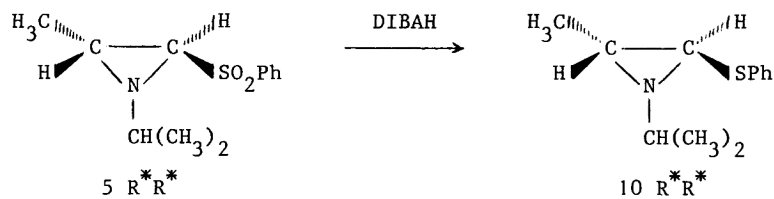


La réduction de la bromo-2 aziridine 4 par l'hydruide de lithium aluminium à froid conduit à la phénylsulfonyl-2 aziridine 2 :

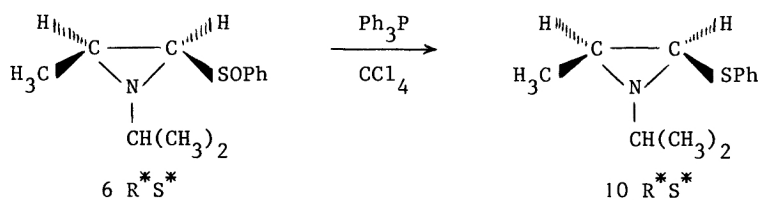


Ici encore, la réduction de l'halogène est plus rapide que celle de la fonction sulfone ; cette réaction doit être rapprochée, quant à son mécanisme, de celles que nous avons observées dans l'action des nucléophiles sur les halogéno-2 sulfonyl-2 aziridines. 2)

L'hydruide de diisobutylaluminium (DIBAH) est connu pour provoquer la réduction des sulfones en sulfures. 7) Un seul composé est formé par action de ce réactif sur l'isopropyl-1 phénylsulfonyl-2 méthyl-3 aziridine 5. Nous l'avons identifié à l'isopropyl-1 phénylthio-2 méthyl-3 aziridine 10 de configuration R^{*}R^{*} (J_{H-2-H-3} = 3Hz ; Rdt = 30%) : 10,11)



Cependant, cette réaction ne permet d'accéder qu'au seul isomère R^*R^* de la phénylthio-2 aziridine car les phénylsulfonyl-2 aziridines de configuration R^*S^* sont toujours très minoritaires au sein du mélange réactionnel obtenu par action d'une amine primaire sur la bromo-1 propénylsulfone.¹⁾ La réaction de Cromwell réalisée sur le bromo-1 propénylsulfoxyde conduit aux méthyl-3 phénylsulfinyl-2 aziridines de configuration R^*S^* .⁸⁾ On pouvait penser que la réduction de ces aziridines permettrait d'accéder aux isomères R^*S^* des méthyl-3 phénylthio-2 aziridines. Parmi les nombreux agents réducteurs des sulfoxydes décrits dans la littérature, celui qui nous a conduits aux meilleurs résultats est le mélange $\text{Ph}_3\text{P} - \text{CCl}_4$.⁹⁾ Un seul composé est obtenu à partir de l'isopropyl-1 phénylsulfinyl-2 méthyl-3 aziridine 6, nous l'avons identifié à la méthyl-3 phénylthio-2 aziridine 10 de configuration R^*S^* ($J_{\text{H-2-H-3}} = 5,8\text{Hz}$; Rdt = 75%) :^{10,11)}



Ces réactions constituent deux bonnes méthodes de préparation des phénylthio-2 aziridines dont le seul autre moyen d'accès décrit³⁾ consiste en une réaction de substitution nucléophile entre une chloro-2 aziridine et le thiophénate de sodium.

Références

- 1) P. Carlier, Y. Gelas-Mialhe et R. Vessière, *Can. J. Chem.*, **55**, 3190 (1977).
- 2) J.M. Gaillot, Y. Gelas-Mialhe et R. Vessière, *Can. J. Chem.*, **57**, 1958 (1979).
- 3) J.A. Deyrup et R.B. Greenwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4538 (1965).
- 4) R.E. Dabby, J. Kenyon et R.F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4881.
- 5) a) M. Julia et D. Arnould, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 743.
b) M. Julia et P. Ward, *ibid.*, **1973**, 3065.
c) M. Julia et J.M. Paris, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4833.
d) G.H. Posner et D.J. Brunelle, *J. Org. Chem.*, **38**, 2747 (1973).
e) V. Pascali et A. Umani-Ronchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 351.
f) B.M. Trost, H.C. Arndt, P.E. Strege et T.R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3477.
- 6) a) F.G. Bordwell et W.H. Mc Kellin, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2251 (1951).
b) T.A. Whitney et D.J. Cram, *J. Org. Chem.*, **35**, 3964 (1970).
c) J.M. Photis et L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4715 (1974).
- 7) J.N. Gardner, S. Kaiser, A. Krubiner et H. Lucas, *Can. J. Chem.*, **51**, 1419 (1973).
- 8) J.C. Gaillard-Liandon, Thèse d'Ingénieur CNAM, Clermont-Ferrand, 1977.
- 9) J.P.A. Castrillon et H.H. Szmant, *J. Org. Chem.*, **30**, 1338 (1965).

- 10) RMN ^1H (CDCl_3) 7 : 7,30 (s, 5H) 3,40 (s, 2H) 1,30 à 1,70 (m, 3H) 1,18 (d, 3H, $J=4\text{Hz}$) ; 8 : 7,30 (s, 5H) 2,45 (q, 2H, $J=7\text{Hz}$) 2,30 (dd, 1H, $J=3,5\text{Hz}$, $J=6,5\text{Hz}$) 1,88 (d, 1H, $J=3,5\text{Hz}$) 1,65 (d, 1H, $J=6,5\text{Hz}$) 1,20 (t, 3H, $J=7\text{Hz}$) ; 9 : 7,15 à 7,60 (m, 10H) 3,62 (d, 1H, $J=3\text{Hz}$) 2,2 à 3,1 (m, 3H) 1,18 (t, 3H, $J=7\text{Hz}$) ; 10 R^*R^* : 0,95 (d, 6H, $J=6,2\text{Hz}$) 1,22 (d, 3H, $J=6,5\text{Hz}$) 2,77 (5 pics, 1H, $J=6,2\text{Hz}$) 3,18 (dq, 1H, $J=6,5\text{Hz}$, $J=3\text{Hz}$) 4,55 (d, 1H, $J=3\text{Hz}$) 7 à 7,60 (m, 5H) ; 10 R^*S^* : 1,03 (d, 3H, $J=5,8\text{Hz}$) 1,15 (d, 3H, $J=5,8\text{Hz}$) 1,35 (d, 3H, $J=6\text{Hz}$) 1,50 à 2,05 (m, 2H) 2,90 (d, 1H, $J=5,8\text{Hz}$) 7 à 7,60 (m, 5H).
- 11) RMN ^{13}C (CDCl_3) 10 R^*R^* : 17,5 (q) 22,8 (q) 23,1 (q) 44,8 (d) 52,9 (d) 65,6 (d) 127,6 129,0 132,3 132,5 135,0 135,1 ; 10 R^*S^* : 14,1 (q) 21,7 (m) 39,9 (d) 49,8 (d) 61,0 (d) 126,6 128,9 130,7 135,1.

(reçu le 30 Mars 1983)