

UN NOUVEAU TYPE D'ETHYLENEIMINES :

LES FORMYL-2 AZIRIDINES.

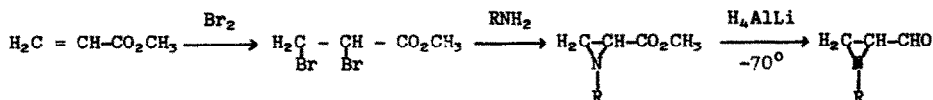
L. Wartski, C. Wakselman et A. Sierra Escudero
Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure,
associé au C.N.R.S., 24 rue Lhomond, Paris 5e.

(Received in France 14 September 1970; received in UK for publication 17 September 1970)

Les aziridines substituées sur le carbone 2 par une fonction bivalente ou trivalente (CO, COOR, CN) sont accessibles par les méthodes de Cromwell et de Huisgen (1). Cependant, on ne connaissait pas d'exemple où le substituant est une fonction aldéhyde. Nous avons réussi à préparer ces composés par réduction sélective des carbométhoxy-2 aziridines, synthétisées selon la méthode de Cromwell (2). Les esters avec R = *t*Bu ($E_{b,1} = 74-76^\circ$, $n_D^{22} = 1,4396$) et R = *i*Pr ($E_{b,19} = 79^\circ$, $n_D^{21} = 1,4331$) sont nouveaux. Dans le cas où R = *t*Bu le spectre de RMN ($CDCl_3$) présente dans la région des protons du cycle un système ABX comparable aux exemples où R = Ar (3) :

$\delta_{H\alpha} = 2,27$ ppm, $\delta_{H\beta \text{ trans}} = 1,9$ ppm, $\delta_{H\beta \text{ cis}} = 1,84$ ppm, $J \text{ cis} = 6,4$ c/s, $J \text{ trans} = 3,2$ c/s, $J \text{ gem} = 1,6$ c/s.

La réduction en aldéhyde a été effectuée par H_4AlLi à basse température (4). Le rendement est de l'ordre de 30%. Nous avons également employé D_4AlLi avec l'exemple tertibutylé.

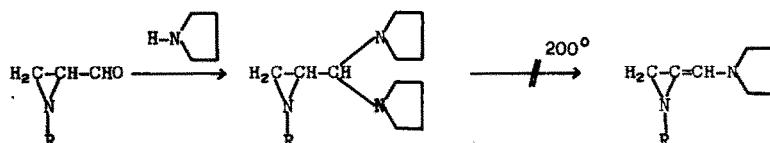


R = *i*Pr, *t*Bu, cyclohexyl, benzyl.

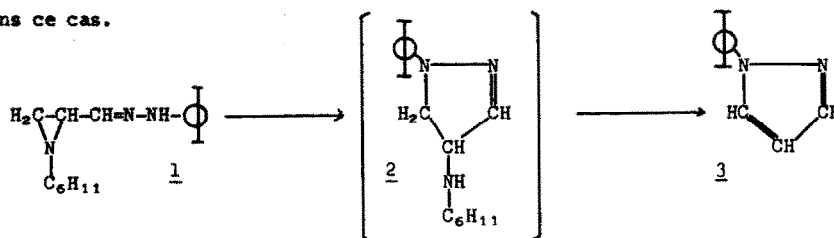
Les formyl-2 aziridines sont caractérisées en RMN par le doublet du proton aldéhydique à $\delta = 8,4-8,9$ ppm ($J = 6$ c/s). Dans l'exemple deutérié le spectre (pris dans le benzène) présente un ensemble de bandes que l'on peut assimiler à un système ABX, car le couplage entre le deutérium et H_α est faible ($J_{DH\alpha} = 0,9$ c/s) : $\delta_{H\alpha} = 2$ ppm, $\delta_{H\beta \text{ trans}} = 1,48$ ppm, $\delta_{H\beta \text{ cis}} = 1,4$ ppm

$J \text{ cis} = 6,6$ c/s, $J \text{ trans} = 3$ c/s, $J \text{ gem} = 1$ c/s. Les constantes de couplage des acyl-2 aziridines ne sont pas connues (5).

Les formyl-2 aziridines présentent une assez grande stabilité thermique comparativement aux aldéhydes α -aminés (6). Leurs aminaux sont également stables. Ainsi les dérivés obtenus par action de la pyrrolidine (R = *t*Bu $E_{b,3} = 96-97^\circ$, $n_D^{20} = 1,4910$; R = *i*Pr $E_{b,19} = 86^\circ$, $n_D^{20} = 1,4886$) ne conduisent pas aux énamines par chauffage à 200° .



Les amines primaires $\text{R}'\text{NH}_2$ forment des imines ($\text{R} = \text{R}' = \text{tBu}$ $\text{Eb}_{11} = 75-76^\circ$). L'action de la phénylhydrazine sur les acyl-2 aziridines a été très étudiée (7) ; selon la stéréochimie de la cétone, en présence d'acide acétique, il y a formation d'amino-4 pyrazoline ou de pyrazole. Dans le cas de la cyclohexyl-1 formyl-2 aziridine, en milieu alcoolique neutre, il y a précipitation immédiate de la phénylhydrazone 1 ($\text{F} : 95-96^\circ$; pic de masse $m_e = 243$; le test de Knorr (7) des pyrazolines est négatif). En présence de traces d'acide acétique, dans l'alcool, 1 conduit directement au phényl-pyrazole 3. La trans élimination d'une molécule d'amine est particulièrement aisée dans ce cas.



Formyl-2 aziridines

R	$\text{C}-\text{H}$ (D)	$\text{Eb}^\circ(\text{mmHg})$	$n_D(^{\circ}\text{C})$	UV cyclohexane $\lambda_{\text{m}\mu}(\epsilon)$	Spectrographie de masse
isopropyl	H	36-37/11	1,4338 (22)	294 (34)	<u>113</u> , 112, 98, 85, 70
tertobutyl	H	50/11	1,4392 (20)	295 (35)	<u>127</u> , 112, 98, 84, 71, 70
tertobutyl	D				<u>128</u> , 113, 98, 85, 72, 71
cyclohexyl	H	59/0,3	1,4800 (25)	295 (32)	<u>153</u> , 152, 125, 124, 110, 97, 83
benzyl	H	70/0,1			<u>161</u> , 160, 132, 105, 91

BIBLIOGRAPHIE

- 1) O.C. Dermer et G.E. Ham, Ethylenimine and other aziridines, Academic Press Inc., New York (1969).
- 2) R.V. Capeller, R. Griot, M. Haring et T. Wagner-Jauregg, Helv. Chim. Acta, **40**, 1652 (1957).
- 3) G. Szeimies et R. Huisgen, Chem. Ber., **99**, 491, (1966).
- 4) P. Duhamel, L. Duhamel et P. Siret, C.R. Acad. Sc., (C), **270**, 1750 (1970).
- 5) A.E. Pohland, R.C. Badger et N.H. Cromwell, Tetrahedron Letters, 4369 (1965).
- 6) A. Kirmann, L. Duhamel et P. Duhamel, Bull. Soc. Chim. Fr., 1732 (1966).
- 7) N.H. Cromwell, N.G. Barker, R.A. Wankel, P.J. Vanderhorst, F.W. Olson et J.H. Anglin, Jr, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1044 (1951).