

CONDENSATION D'ESTERS ACÉTIQUES SUR UNE AZIRINE

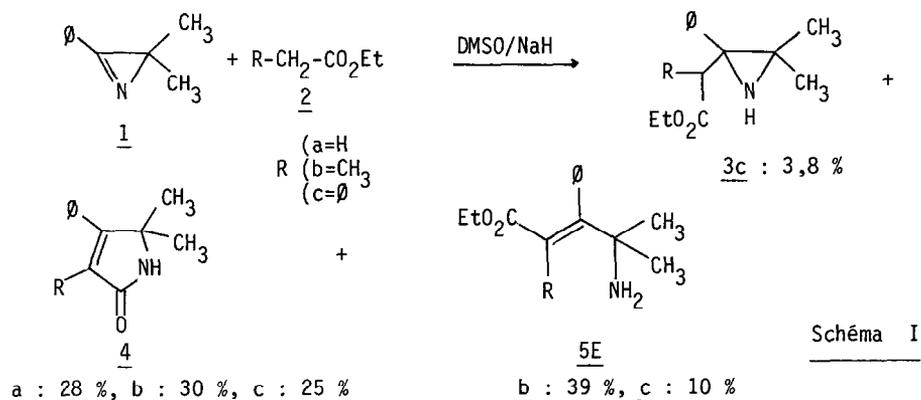
par Zofia CEBULSKA* et André LAURENT**

* - Université de Lodz - Institut de Chimie - Narutowicza 68 90136 LODZ (Pologne)

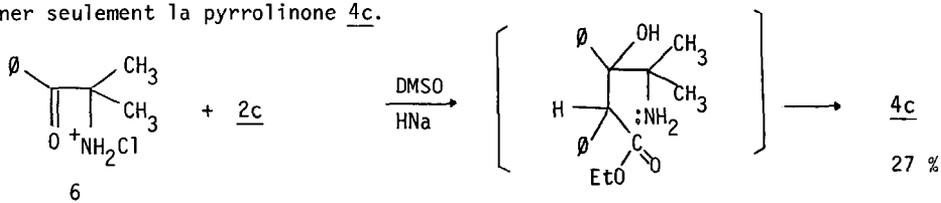
** - Université Claude Bernard - Lyon I - ERA CNRS 611, Laboratoire de Chimie Organique
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

(Received in France 16 September 1977; received in UK for publication 22 September 1977)

Dans le cadre d'une étude de la synthèse et la réactivité des aziridines secondaires, nous rapportons les résultats obtenus dans la condensation en milieu basique d'acétates sur la phényl-2 diméthyl-3,3 azirine 1. Les conditions utilisées pour la condensation d'un ester sur un composé carbonylé (1,2) ne sont pas directement transposables aux azirines car il se forme principalement des produits de dimérisation de l'azirine. Ces dimérisations sont minimisées en utilisant l'hydruure de sodium (solvant DMSO)(schéma I)(3). Dans ces conditions, l'acé-



tate d'éthyle 2a fournit, par réaction avec l'azirine, uniquement de la Δ -3 pyrrolinone-2 4a; par action du propionate d'éthyle 2b, on isole deux produits d'addition : la Δ -3 pyrrolinone-2 4b et l'aminoester éthylénique 5Eb; avec le phénylacétate d'éthyle, outre 4c et 5Ec, il est possible de caractériser l'aziridine ester 3c; par contre, l'isobutyrate d'éthyle ne réagit pas. Dans les mêmes conditions, le phénylacétate d'éthyle réagit avec l' α -amino cétone 6 pour donner seulement la pyrrolinone 4c.



Pour nous assurer que les aziridines esters 3 étaient bien des intermédiaires dans la formation de 4 et 5, nous avons soumis 3b -synthétisé selon (4)- à la même réaction -DMSO/HNa-. 3b est transformé quantitativement en Δ -3 pyrrolinone 4b et aminoester 5Eb; en outre,

le pourcentage relatif de chacun de ces deux composés est le même que celui obtenu lors de l'action de 1 sur 2b. 4 et 5 se forment donc bien à partir des aziridines esters 3. Les amino esters 5E ne peuvent résulter que du carbanion 7 (schéma II). Par contre, les Δ -3 pyrrolinone-2 4 peuvent provenir, soit de la cyclisation des amino esters éthyléniques 5Z (schéma II, voie A),

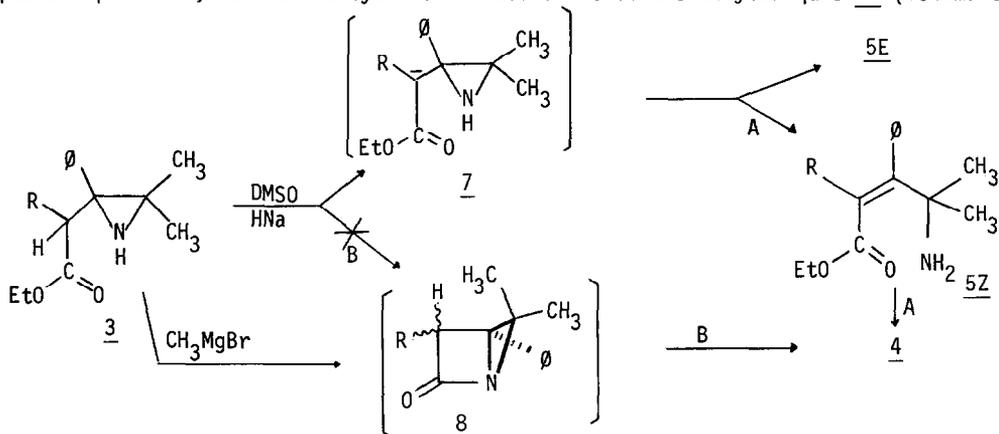
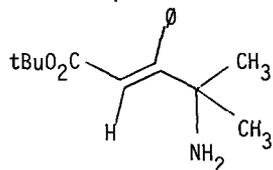


Schéma II

soit de la formation et ouverture de l'intermédiaire aza-1 bicyclique 8 (voie B). En effet, par action du réactif de Grignard sur 3, nous avons montré (4) que les Δ -3 pyrrolinone-2 4 provenaient de 8.

Afin de trancher entre ces deux hypothèses, nous avons effectué les réactions suivantes. Nous avons tout d'abord vérifié que dans les conditions réactionnelles, il n'y avait pas d'isomérisation de 5E en 5Z suivie d'une cyclisation en Δ -3 pyrrolinone 4. La formation de la liaison C-N- (3 \rightarrow 8 ou 5Z \rightarrow 4) doit être défavorisée par l'emploi d'un carboxylate de tertiobutyle. Il pouvait donc être possible d'isoler ainsi l'isomère 5Z. Le seul produit d'addition obtenu par action de l'acétate de tertiobutyle est l'amino ester 5Ed (rappelons que l'emploi d'acétate d'éthyle conduit uniquement à la Δ -3 pyrrolinone 4a). L'absence de l'isomère Z

5Ed (40 %)

et de pyrrolinone ne permet pas de conclure en faveur de la voie (A) ou (B).

Dans une publication préliminaire (4), nous avons montré que l'aziridine ester $\alpha\alpha$ disubstituée 9, qui ne peut donc pas former de carbanion, fournit cependant une pyrrolidone lorsqu'elle est traitée par un réactif de Grignard (formation de l'intermédiaire aza-1 bicyclique 10). Par contre, cette aziridine ester 9 est récupérée quantitativement lorsqu'elle est soumise à l'action du DMSO/HNa. Dans cette réaction, l'intermédiaire aza-1 bicyclique 10 ne s'est donc pas formé. Il en résulte que les Δ -3 pyrrolinones 4 (schéma II) proviennent de la cyclisation de 5Z issu lui-même du carbanion 7.

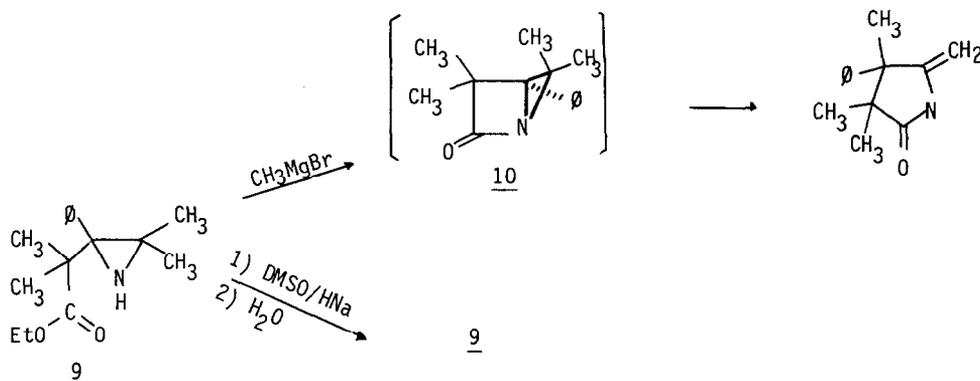


Schéma III

Une étude comparative de la formation du carbanion 7 et de l'intermédiaire aza bicyclique 8 sera présentée ultérieurement.

Données expérimentales

Agitation 20 mn d'un mélange de 25 ml de DMSO et 0,8 g (50 %) de NaH. Addition de l'ester (0,02 mole) - Agitation 10 mn, puis addition de 2,9 g (0,02 mole) d'azirine en solution dans du benzène. Agitation 18 h à température ambiante. Hydrolyse par une solution de chlorure d'ammonium. Extraction à l'éther ; lavage à l'eau ; séchage sur SO_4Na_2 . Evaporation de l'éther sous vide. La Δ -3 pyrrolinone précipite par addition d'éther de pétrole. Filtration ; purification du résidu par chromatographie sur silice.

Sauf indication contraire : IR (CDCl_3) cm^{-1} ; RMN (60 MHz) (CDCl_3) Hz ; masse 70 eV.

3c : $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (309) ; F = 62 - 54° (EtP/Et₂O).

IR : ν_{CO} = 1725 ; ν_{NH} = 3280, 3370. RMN : 1,05 (s, 3H) ; 1,15 (t, 3H) ; 1,5 (s, 3H) ; 3,9 (s, 1H) ; 4,2 (q, 2H) ; 7,2 (m, 10H). Masse : M^+ 309 (39 %) ; 236 (100 %) ; 178 (69 %) ; 104 (34 %) ; 58 (72 %).

4a,b : décrits dans(4). 4c : $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$ (263) ; F = 219-220° (EtP/Et₂O)

IR : ν_{CO} = 1685 ; ν_{NH} = 3200, 3440. RMN : 1,45 (s, 6H) ; 7,55 (m, 10H). Masse : M^+ 263 (64,8 %) ; 248 (100 %) ; 186 (15 %) ; 178 (35 %) ; 42 (28 %).

5Eb : $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (247) ; F = 44-46° (EtP/Et₂O)

IR (pur) : ν_{CO} = 1720 ; ν_{NH} = 3280, 3350. RMN : 0,75 (t, 3H) ; 1,3 (s, 6H) ; 1,45 (s, 2H) ; 2,25 (s, 3H) ; 3,68 (q, 2H) ; 7,25 (m, 5H). Masse : M^+ 247 (11,4 %) ; 58 (100 %).

5Ec : $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (309) ; F = 57 - 58° (EtP/Et₂O)

IR (pur) : ν_{CO} = 1720 ; ν_{NH_2} = 3280, 3370. RMN : 0,75 (t, 3H) ; 1,15 (s, 6H) ; 1,45 (s, 2H) ; 3,6 (q, 2H) ; 7,45 (m, 10H). Masse : 178 (7,4 %) ; 58 (100 %) ; (M^+ 309, 86 % du pic 178)

5Ed : $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (261) ; F = 53 - 53,5° (EtP/Et₂O)

IR ; ν_{CO} = 1700 ; ν_{NH_2} = 3280, 3360. RMN : 1,15 (s, 9H) ; 1,30 (s, 6H) ; 1,40 (s, 2H) ;

6,25 (s, 1H) ; 7,3 (m, 5H). Masse : 204 (7 %) ; 58 (100 %)(M⁺ 261 ; 19 % du pic 204).

Références

- 1 - B. KURTEV, Chr. KRTACHANOV et N. KIRCHEV
Synthesis, 1975, 106.
- 2 - E.E. ROYALES et D.G. TURPIN
J. amer. chem. Soc., 1944, 76, 5452.
- 3 - S. SATO, H. KATO et M. OHTA
Bull. chem. Soc. Jap., 1967, 40, 2936.
- 4 - B. KRYCZKA et A. LAURENT
Tetrahedron letters, 1977, 31.