

SYNTHESE D'AZIRIDINE ALCOOL A FONCTION AZIRIDINE SECONDAIRE

R. BARTNIK

Université de Lodz, Institut de Chimie, Narutowicza 68, Lodz, Pologne

et

Y. DIAB et A. LAURENT

Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. CNRS No. 611, Université Claude Bernard, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Received in France 28 April 1976; Received in the UK for publication 9 November 1976)

Abstract—The reactions of Grignard reagents with α -keto oximes 1 and α -hydroximino alcohols 3, give secondary aziridine alcohols 2 or 4, which with SOCl_2 (or COCl_2) give azabicyclo[3.1.0]oxo-2 oxaisothiazolidine-1, 5 or azabicyclo[3.1.0]carbamate-1,2,3 6. The determination of configuration of 2, 4 and 5 was achieved by an NOE study.

De nombreuses méthodes de synthèses d'aziridines-alcools ayant une fonction aziridine tertiaire sont décrites dans la littérature.¹⁻⁴ Cependant, il n'existe aucune méthode générale de synthèse d'aziridine-alcools possédant une fonction aziridine secondaire. Nous en proposons une synthèse simple⁵ et nous décrivons, l'attribution de leur configuration par formation de composés azabicyclique.

RESULTATS

Depuis les travaux de Hoch et Campbell, il est connu que, par action des réactifs de Grignard sur les oximes, il se forme des aziridines secondaires lorsque le solvant utilisé est le toluène.^{1-4,9} Effectuée avec des α -céto oximes 1 ou des α -hydroximino-alcools 3, cette réaction constitue une voie d'accès très simple aux aziridines alcools 2 ou 4 (Schéma 1). La réaction est stéréosélective (Tableau 1). Lorsque cette réaction est réalisée à partir d' α -céto oxime 1, on isole, outre les aziridines alcools 2, des α -hydroximino alcools 3, mais jamais des cétones aziridiniques (ce résultat est conforme au fait que le groupe cétonique est plus réactif que la fonction oxime; il est en effet connu que dans l'éther, seule la fonction cétone est réduite en alcool). La stéréosélection est donc due à la présence du carbone asymétrique de la fonction alcoolate (Schéma 2); ceci est confirmé par le fait que le pourcentage des deux diastéréoisomères est indépendant du mode opératoire utilisé. La réaction est effectuée à partir de la

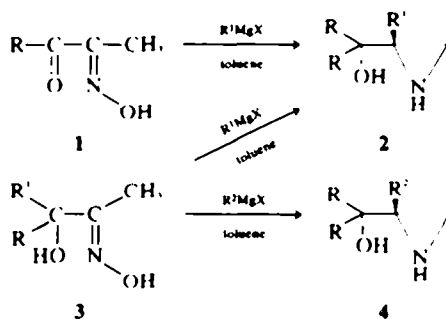


Schéma 1.

Tableau 1. Aziridines alcools 2 et 4 obtenus à partir de 1 et 3

R	R'	R ²	Rdt %	% du diastéréoisomère majoritaire
2a	Ph	Ph	90	
4b	Ph	Ph	50	
4c	Ph	H	64	65 (S [*] R [*])
4d	Ph	H	50	60
2e	Ph	CH ₃	88	80 (R [*] R [*])
4f	Ph	CH ₃	81	70 (R [*] R [*])
4g	Ph	Et	70	100
2h	Ph	Et	64	75
4i	CH ₃	H	57	65 (S [*] R [*])
2j	CH ₃	Et	30	65

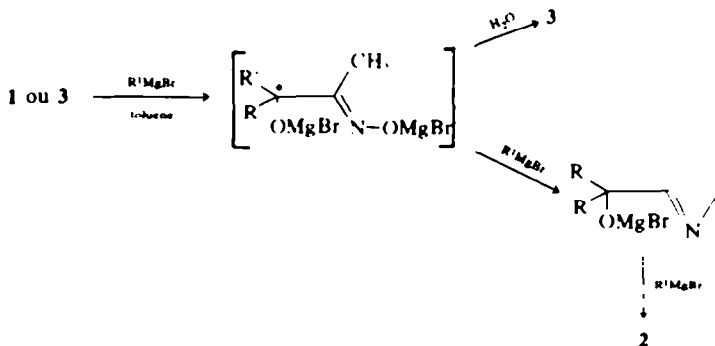


Schéma 2.

cétone **1**, $R=CH_3$; $R=Ph$ ou de l'alcool **3e** $\rightarrow PhMgX \rightarrow 2e$ (Schéma 1).

Nous avons toujours pu obtenir le diastéréoisomère majoritaire (**M**) pur. Cependant, il ne nous a pas été possible de déterminer directement sa configuration. Pour cela, nous avons réalisé des réactions de cyclisation entre la fonction alcool et la fonction aziridine.

Deyrup^{2,4} et Pierre³ ont obtenu des dérivés d'oxo-2 oxaisothiazolidine-1,2,3 par action de $SOCl_2$ sur des alcools aziridiniques dans lesquels la fonction aziridine est tertiaire (N-R) (Schéma 3). Cette réaction s'effectue avec ouverture du cycle aziridine. Par ailleurs, il est connu que deux molécules d'aziridine secondaire (NH) réagissent avec $SOCl_2$ pour donner le composé de disubstitution sans ouverture du cycle.^{7b} Nous avons appliqué cette réaction aux aziridines alcools **2** et **4** (Schéma 4). On obtient ainsi les azabicyclo[3.1.0]oxo-2 oxaisothiazolidine-1,2,3 **5**. De même, l'emploi de phosphogène permet la synthèse d'azabicyclo[3.1.0]carbammates **6**.

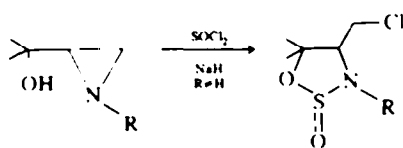


Schéma 3.

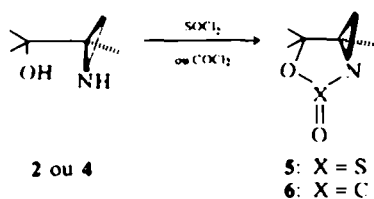
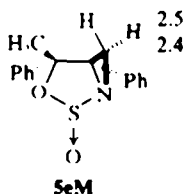


Schéma 4.

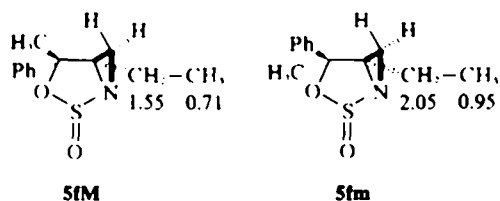
La synthèse de plusieurs composés **5** a été réalisée dans le but de déterminer leur configuration et de pouvoir accéder ainsi à celle des aziridines alcools **2** ou **4**.



5eM

Seul **5eM** provenant du diastéréoisomère majoritaire de **2e** est pur (l'autre diastéréoisomère n'a pu être obtenu qu'en mélange avec **5eM**). Par irradiation du groupe méthyle de **5eM** dans les conditions d'un effet Overhauser, il y a augmentation de 24% du signal du proton du groupe CH_3 qui résonne à 2.5 ppm. Ce résultat implique que le cycle aziridine et le groupe méthyle sont en configuration cis (il permet en outre l'attribution des signaux du groupe méthylène, le proton résonnant au champ le plus faible étant en position endo). L'aziridine alcool majoritaire **2eM** est donc de configuration R^*R^* .

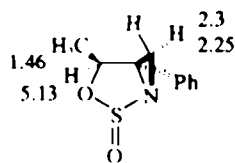
†L'irradiation des noyaux aromatiques produit une faible augmentation (7%) du signal de l'hydrogène à 2.51 ppm. Cependant, à cause de la proximité de résonance des deux noyaux aromatiques, il n'est pas possible d'attribuer cet effet à l'un ou l'autre des phényles. Ce faible effet Overhauser doit provenir d'une orientation spatiale défavorable des phényles et du CH_3 .



5fM

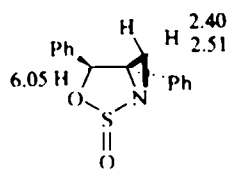
5fm

Les aziridines alcools diastéréoisomères **4f** ont pu être séparés, puis soumis à l'action de $SOCl_2$. La comparaison des déplacements chimiques des protons des groupes éthyles de l'isomère majoritaire **5fM** et du minoritaire **5fm** montre un blindage pour le composé **5fM**. Ce blindage ne peut être attribué qu'au groupe phényle en configuration cis par rapport au groupe éthyle. Ceci implique une configuration R^*R^* pour le diastéréoisomère prépondérant **4f**.



5fM

La configuration cis du méthyle par rapport au cycle aziridine (provenant de l'isomère majoritaire de **4f**) a été mise en évidence par effet Overhauser. Les couplages 1J entre l'hydrogène, donnant un signal à 5.13 ppm, et les protons du CH_2 disparaissent par irradiation de ce signal; cependant les intensités des signaux relatifs à chaque proton du CH_2 demeurent égales (à 2% près). Par contre, l'irradiation du méthyle produit une augmentation d'intensité de 22% du signal du proton résonnant à 2.25 ppm; cela permet de déterminer la configuration et d'attribuer le signal à 2.25 ppm à l'hydrogène endo. L'aziridine alcool-diastéréoisomère majoritaire **4fM** est donc de configuration S^*R^* .



5cM

L'irradiation du signal de l'hydrogène situé à 6.05 ppm produit un découplage des signaux du CH_2 (suppression du 1J – apparition d'un système AB) mais leurs intensités restent égales. Cette absence d'effet Overhauser conduit à proposer une configuration trans pour l'hydrogène et le cycle aziridine. En effet, les travaux de Padwa¹⁰ ont montré qu'un hydrogène en configuration cis par rapport à un cycle aziridine produit un effet Overhauser de 20 à 30%.† L'aziridine correspondante **4cM** isomère majoritaire de la réaction est donc de configuration S^*R^* .

En conclusion, on constate que, dans les cas étudiés, le diastéréoisomère majoritaire a la configuration R^*R^* lorsque la fonction alcool est tertiaire et la configuration S^*R^* lorsque la fonction alcool est secondaire. Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas d'épimérisation de la fonction alcool secondaire en cours de la réaction.

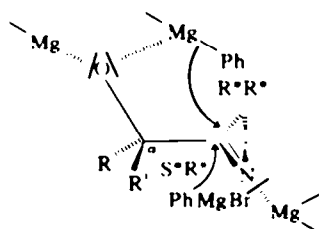
DISCUSSION¹

De nombreuses études sur l'induction asymétrique due à la présence d'un groupe polaire sur le carbone chiral en α ont été effectuées.^{11,12} Aucun de ces modèles (cyclique ou ouvert) ne permet d'expliquer à la fois la formation prépondérante des diastéréoisomères R^*R^* pour les composés **2e** et **4f** (fonction alcool tertiaire) et S^*R^* pour **4c** et **4i** (fonction alcool secondaire).

Pour rationaliser nos résultats, on peut envisager l'hypothèse suivante. Les réactions étant effectuées dans le toluène, le réactif de Grignard n'est pas "solvaté" et doit pouvoir être facilement complexé par l'atome d'oxygène de l'alcoolate, d'où la possibilité d'envisager une réaction d'addition "intramoléculaire". Des réactions d'addition de ce type ont déjà été proposées par Felkin¹³ lors de l'action de RLi sur des alcools allyliques. En outre, le rôle de la fonction alcoolate sur le sens de l'addition d'un réactif de Grignard a récemment été démontré par Richey.²⁰

La conformation privilégiée a vraisemblablement le groupe le plus petit au voisinage de l'azote (Schéma 5) [les interactions phényle-CH₃ dans **8** et **10** sont minimisées à cause de l'importance de l'angle CH₃-C-C_N]. Dans **8** (R'=H), la réaction prédominante serait l'addition "externe" (S^*R^* majoritaire); par contre, dans **10**, par suite de la structure néopentylique du carbone chiral, l'attaque externe serait très défavorisée et la réaction "interne" deviendrait prédominante (R^*R^* majoritaire). La substitution dans **10** du groupe méthyle par un groupe éthyle plus volumineux diminue encore l'attaque externe et augmente la sélectivité (**4g**; formation exclusive d'un diastéréoisomère).

L'impossibilité d'isoler l'aziridine intermédiaire rend délicate toute étude complémentaire du mécanisme de cette réaction.



8: R = Ph ou CH₃, R' = H
conformation prédominante **10**: R = Ph, R' = C₂H₅, ou Et
Schéma 5.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés, sauf indication contraire, dans CDCl₃, soit à 60 MHz sur un spectrographe Varian A60, soit à 100 MHz sur un spectrographe Varian XL 100. Les déplacements chimiques sont donnés en δ (TMS = 0). Les valeurs des constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les spectres IR (cm⁻¹) sont enregistrés en solution dans CHCl₃ sur un spectrographe Perkin-Elmer 337. Les spectres de masse sont déterminés au moyen d'un spectromètre Varian MAT CH5. Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les microanalyses n'ont été effectuées que sur des produits nouveaux et sont en accord ($\pm 0,3\%$) avec les valeurs théoriques des éléments suivants: C, H, N, S. Les α -oximinocétone **1** (R=CH₃, Ph) sont commerciales. Les α -oximinoalcools **3** (R=CH₃, Ph; R'=H) sont obtenues par

réduction avec NaBH₄ de **1** selon Ref 16, tandis que les α -oximinoalcools **3** (R=Ph, CH₃; R'=Ph, C₂H₅) sont obtenues par addition de R'MgX sur **1**.

Les différentes aziridines-alcools **2** et **4** (voir Tableau 1) sont préparées selon la méthode déjà décrite pour l'obtention d'aziridines,² dans ce cas, on utilise 6 moles de réactif de Grignard pour une mole d'oximinocétone ou d'oximinoalcool. Le mélange d'aziridine alcool diastéréoisomère est isolé à partir du brut réactionnel par une chromatographie sur colonne de silice (éluant: benzène + acétate d'éthyle). L'isomère majoritaire est séparé du mélange soit par une autre chromatographie, soit pas une cristallisation fractionnée.

La synthèse des dérivés aza bicyclo[3.1.0]oxo-2 oxaiso-thiazolidine-1,2,3 **5** se fait selon la technique de Deyrup²⁴ et les aza bicyclo[3.1.0]carbamate-1,2,3 **6** selon la technique de Kotera.¹⁴ Pour **5**, nous obtenons dans certains cas les deux épimères; nous ne décrivons que les signaux RMN de épimères majoritaire.

L'effet Overhauser a été étudié sur des échantillons dégazés au préalable sous 10⁻³ mm/Hg. Les mesures ont été effectuées sur un XL-100 par comparaisons des deux hydrogènes du CH₂. Une étude statistique sur 20 enregistrements conduit à une incertitude de 4% sur les variations relatives d'intensité.

α -Oximinoalcool **3** (R=Ph; R'=H): Rdt: 91%; F = 115-116°C (EtOH-CH₂Cl₂); litt.¹⁶ 115-116°C; IR: 3560; 3520-3120; 1660. RMN (DMSO): 1.76 (3H) s; 5.25 (1H) d, J = 4; 5.8 (OH) d, J = 4; 7.36 (5H). Masse: M⁺ 165, 148, 136, 118, 107 (100%), 105, 79, 77, 51, 42.

α -Oximinoalcool **3** (R=CH₃; R'=H): Rdt: 85%; IR: 3580; 3540-3120; 1660. RMN: 1.36 (3H) d, J = 6.5; 1.87 (3H) s; 4.37 (1H) q, J = 6.5. Masse: 88 (M⁺ -15), 86, 85, 60, 55, 45 (100%), 42.

α -Oximinoalcool **3** (R=CH₃; R'=Ph): Rdt: 90%; F = 107-108°C (Et₂O-Et. P); litt.¹⁶ = 106°C; IR: 3580; 3520-3140; 1660. RMN: 7.2-7.6 (5H) m; 1.75 (2CH₃, superposés).

α -Oximinoalcool **3** (R=R'-Ph): Rdt: 81%; F = 163-164°C (MeOH); IR: 3580; 3540-3120; 1660; RMN: 7.35 (5H); 1.88 (3H) s; Masse: M⁺ 241, 224, 183, 136, 118 (100%), 105, 77, 51.

α -Oximinoalcool **3** (R=Ph; R'=C₂H₅): Rdt: 52%; F = 97-98°C (CCl₄-Et. P); IR: 3580; 3540-3140; 1660; RMN: 7.4 (5H) m; 0.9 (3H) t, J = 7; 1.18 (2H) q, J = 7; 1.73 (3H) s. Masse: M⁺ 193, 176, 164 (100%), 135, 118, 105, 91, 86, 77, 52, 51.

Aziridine alcool **2a** (C₁₁H₁₁NO): Rdt: 90%; F = 119°C (benzène); IR: 3600; 3570-3120; 3300 RMN: 7.25 (15H) m; 1.95 et 2.20 (2H du cycle aziridine) W_{1,2} = 2. Masse: M⁺ 301, 282, 270, 210, 183, 119, 116, 105, 77.

Aziridine alcool **4b** (C₁₁H₁₁NO): Rdt: 50%; F = 128-129°C (benzène); IR: 3580; 3520-3120; 3300; RMN: 7.2-7.6 (10H); 0.6 (3H) t, J = 7.5; 1.73 (2H); 1.79 et 1.85 (2H du cycle aziridine) W_{1,2} = 2. Masse: M⁺ 253, 234, 224, 184, 183, 165, 162, 136, 135, 134, 121, 105, 91, 77, 76 (100%), 75, 70, 56, 52, 51, 50, 43.

Aziridine alcool **4c** (C₁₁H₁₁NO): Rdt: 64%; **4cM** F = 126-127°C (Et₂O); IR: 3590; 3520-3140; 3290; Masse: M⁺ 225, 206, 178, 134, 119 (100%), 118, 104, 91, 77, 40; RMN: 6.8-7.4 (10H) m; 2.8-3.7 (NH, OH); **4cM**: 1.66 et 2.13 (2H du cycle aziridine) W_{1,2} = 2; 4.63 (1H) s; **4cm**: 1.58 et 2.05 (2H du cycle aziridine) W_{1,2} = 2; 4.55 (1H) s.

Aziridine alcool **4d** (C₁₁H₁₁NO): Rdt: 50%; IR: 3580; 3520-3120; 3290; Masse: M⁺ 177, 159, 149, 115, 105, 91, 80, 85, 83, 77, 70, 44, 40 (100%); RMN: 7.32 (5H); 2.5-3.3 (NH, OH); 1.1-1.7 (2H); **4dM**: 0.80 (3H) t, J = 7; 1.43 et 1.96 (2H du cycle aziridine) W_{1,2} = 2; 4.65 (1H) s. **4dm**: 0.75 (3H) t, J = 7; 1.46 et 1.8 (2H du cycle aziridine) W_{1,2} = 2.

Aziridine alcool **2e** (C₁₄H₁₅NO): Rdt: 88% à partir de **3**; **2eM**, F = 109-110°C (Et₂O); IR: 3580; 3540-3140; Masse: M⁺ 239, 220, 148, 119 (100%), 104, 77, 43; RMN: **2eM**: 1.60 (3H) s; 1.78 et 2.21 (2H du cycle aziridine) W_{1,2} = 2. **2em**: 1.62 (3H) s; 1.65 et 2.4 (2H du cycle aziridine) W_{1,2} = 2.

Aziridine alcool **4f** (C₁₂H₁₃NO): Rdt: 81%; **4fM** F = 70.5-71.5°C (Et. P); IR: 3600; 3550-3120; 3310. RMN (100 MHz): 7.2-7.6 (5H) m; 2-3.3 (NH et OH); 0.57 (3H) t, J = 7; 1.04-1.72 (2H) m; 1.56 (3H) s; 1.59 et 1.82 (2H du cycle) W_{1,2} = 2.5. Masse: M⁺ 191, 172, 158, 144, 122, 105, 100 (100%), 91, 77, 71, 70, 43 **4fm** F = 108-109°C (Et₂O-Et. P); IR: 3600; 3580-3120; 3290; RMN (100 MHz): 7.2-7.6 (5H) m; 2.32 (NH et OH); 0.55 (3H) t, J = 7; 1.60 (2H) q, J = 7; 1.60

¹Afin de pouvoir effectuer une meilleure comparaison des résultats, nous avons fait réagir la même solution du réactif de Grignard PhMgBr sur les différents hydroximino alcools.

(3H) s; 1.59 et 2.07 (2H du cycle) $W_{1/2} = 2.5$. Masse: même fragmentation que pour l'autre diastéréoisomère.

Aziridine alcool 4g ($C_{11}H_{11}NO$); Rdt: 70%; F = 126–127°C (CHCl₃-Et. P); IR: 3580, 3540–3120; RMN (100 MHz): 6.7–7.4 (10H) m; 0.87 (3H) t, J = 7; 2.1 (2H); 1.93 et 2.3 (2H du cycle aziridine) $W_{1/2} = 2$. Masse: M⁺ 253, 236, 234, 220, 206, 178, 165, 162, 135, 120, 119 (100%), 118, 117, 105, 104, 91, 77, 65, 57, 51.

Aziridine alcool 2b ($C_{11}H_{11}NO$); Rdt: 64%; 2bM F = 64–64.5°C (Et. P); IR: 3600, 3570–3120, 3300; Masse: M⁺ 205, 190, 186, 176, 158, 136, 117, 105, 91, 77, 70 (100), 57, 51. RMN (100 MHz): 7.2–7.6 (10H) m. 2bM: 0.58 (3H) t, J = 7.5; 0.86 (3H) t, J = 7.5; 1.69 et 1.94 (2H du cycle aziridine) $W_{1/2} = 2$. 2bm: 0.6 (3H) t, J = 7.5; 0.9 (3H) t, J = 7.5.

Aziridine alcool 4l ($C_{10}H_{11}NO$); Rdt: 57%; 4lM F = 104–105°C (sublimation); IR: 3580, 3530–3120, 3300; Masse: M⁺ 163, 162 (100%), 148, 144, 116, 115, 104, 91, 77, 65, 51, 43. RMN: 7.3 (5H); 2.8–3.3 (NH, OH) 4lM: 1.1 (3H) d J = 6.5; 3.89 (1H) q J = 6.5; 1.9 et 2.05 (2H du cycle aziridine) $W_{1/2} = 2$. 4lm: 1.05 (3H) d, J = 6.5; 3.83 (1H) q, J = 6.5; 1.7 et 2.05 (2H du cycle aziridine) $W_{1/2} = 2$.

Aziridine alcool 2j (C_8H_9NO); Rdt: 30%; IR: 3330, 3400; Masse: 128 (M⁺-15), 115, 114, 110, 86, 72 (100); 70, 56, 43. RMN 2jM: 1.15 (3H) s; 0.8 (3H) t, J = 7.4; 0.92 (3H) t, J = 7.4; 1.4–1.9 (1H) m. 2jm: 1.20 (3H) s; 0.78 (3H) t, J = 7.4; 0.92 (3H) t, J = 7.4; 1.4–1.9 (2H) m.

Azabicyclo[3.1.0]oxo-2 oxaisothiazolidine-1,2,3 5

5a ($C_{11}H_{11}NO_2S$); Rdt: 40%; F = 196° (décomp. CHCl₃-MeOH); IR: 1180; Masse: 283 (M⁺-SO₂) (100%), 282, 180, 179, 178, 165, 135, 117, 105, 91, 77, 51, 43. RMN: 7.7 (15H) m; 2.44 et 2.77 (2H du cycle aziridine) d, J₂ = 1.

5b ($C_{11}H_{11}NO_2S$); Rdt: 26%; CCM (50% Et₂O + 50% Et. P); F = 121–123°C. IR: 1170; Masse: 235 (M⁺-SO₂), 223, 205, 167, 150, 149 (100%), 122, 121, 105, 104, 93, 77, 76, 57, 56, 51, 44, 41, 40. RMN: 7.2–7.6 (10H) m; 0.8 (3H) t, J = 7.5; 1.87 (2H) q, J = 7.5, 1.87 et 2.45 (2H du cycle aziridine) d, J₂ = 1.

5cM ($C_{11}H_{11}NO_2S$); Rdt: 37%; CCM (50% CH₂Cl₂ + 50% Et. P); IR: 1160; Masse: M⁺ 271, 208, 207, 206, 178, 165, 117, 105, 104 (100%), 103, 91, 90, 89, 77, 51, 44, 40. RMN: 7.2–7.5 (10H); 6.05 (1H); 2.4 et 2.51 (2H du cycle aziridine) $W_{1/2} = 2$.

5dM ($C_{11}H_{11}NO_2S$); Rdt: 30%; CCM (50% Et₂O + 50% Et. P); IR: 1170; Masse: M⁺ 223, 205, 160, 159 (M⁺-SO₂) (100%), 158, 144, 131, 130, 117, 116, 115, 105, 104, 103, 91, 78, 77, 51, 44. RMN: 7.4 (5H); 1.06 (3H) t, J = 7; 1.88 (2H) q, J = 7; 2.06 et 2.19 (2H du cycle aziridine) $W_{1/2} = 2$; 5.86 (1H) $W_{1/2} = 2$.

5eM ($C_{10}H_9NO_2S$); Rdt: 37%; F = 107–109°C (Et₂O-Et. P); IR: 1180; Masse: 221 (M⁺-SO₂), 220 (100%), 165, 117, 105, 91, 77, 64, 51, 44. RMN: 1.98 (3H) s; 2.4 (1H) d et 2.5 (2H du cycle aziridine) d, J = 1; 7.1 et 7.18 (10H).

5fM ($C_{11}H_{11}NO_2S$); Rdt: 36%; CCM (50% Et₂O + 50% Et. P); IR: 1180; Masse: 173 (M⁺-SO₂), 172, 158, 145, 144, 118, 117, 105, 99, 91, 77, 59, 51, 44, 43, 40 (100%); RMN: 0.71 (3H) t, J = 7; 1.86 (3H) s; 1.1–2 (2H) m; 2.1 et 2.2 (2H du cycle) d, J = 1; 7.2–7.9 (5H) m.

5fm ($C_{11}H_{11}NO_2S$); Rdt: 32%; CCM (50% Et₂O + 50% Et. P); F = 84–85°C (Et. P-Et₂O); IR: 1160; Masse: M⁺ 237, 173 (100%), 172, 158, 144, 118, 117, 105, 91, 89, 77, 51, 44, 40; RMN: 0.95 (3H) t,

J = 7; 1.6–2.5 (2H) m; 2.05 (3H) s; 1.7 et 2.1 (2H du cycle aziridine) d, J₂ = 1.

5g ($C_{11}H_{11}NO_2S$); Rdt: 35%; F = 133–135°C (Et₂O); IR: 1160; Masse: M⁺ 299, 235, 234, 220, 206, 165, 132, 118, 117 (100%), 105, 103, 91, 77, 57, 51; RMN: 6.8–7.4 (10H) m; 0.75 (3H) t, J = 7; 2.31 (2H) m; 2.4 et 2.5 (2H du cycle aziridine) d, J₂ = 1.

5iM ($C_{10}H_9NO_2S$); Rdt: 34%; CCM (90% benzène + 10% acétate d'éthyle); IR: 1170; Masse: 145 (M⁺-SO₂) (100%), 144, 117, 115, 105, 104, 91, 77, 51. RMN: 1.46 (3H) d, J = 6.5; 5.13 (1H) qd; 2.3 et 2.25 (2H du cycle aziridine) $W_{1/2} = 2$; 7.43 (5H).

Azabicyclo[3.1.0]oxo-2 carbamate-1,2,3 6

6a ($C_{11}H_{11}NO_3$); Rdt: 33%; CCM (50% Et₂O + 50% Et. P); F = 145–147°C; IR: 1780; Masse: 283 (M⁺-CO₂), 282 (100%), 267, 253, 252, 239, 206, 204, 180, 179, 178, 165, 145, 126, 117, 105, 91, 77, 51, 43; RMN: 7–7.8 (15H) m; 2.83 et 2.95 (2H du cycle aziridine) $W_{1/2} = 1$.

6b ($C_{10}H_9NO_3$); Rdt: 51%; F = 221–223°C; IR: 1760; RMN: 7–7.5 (10H) m; 0.75 (3H) t, J = 7; 1.66 (2H) $W_{1/2} = 2$; 2.31 et 2.79 (2H du cycle aziridine) $W_{1/2} = 2$.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹D. K. Wall, J. L. Imbach, A. E. Pohland, R. C. Badger et N. H. Cromwell, *J. Heterocycl. Chem.* **5**, 77 (1968).
- ²J. A. Deyrup et C. L. Moyer, *J. Org. Chem.* **35**, 3424 (1970).
- ³L. Wartski, *Bull. Soc. chim.* 2466 (1973).
- ⁴J. A. Deyrup, C. L. Moyer et P. S. Dreifus, *J. Org. Chem.* **35**, 3428 (1970).
- ⁵J. L. Pierre, H. Handel et P. Baret, *Tetrahedron* **30**, 3213 (1974).
- ⁶R. Bartnik et A. Laurent, *Tetrahedron Letters* 3869 (1974).
- ⁷O. C. Dermer et G. E. Ham, *Ethylenimine and Other Aziridines*. Academic Press, New York (1969); *bibliographie exhaustive, p. 64–66, *p. 193.
- ⁸G. Alvernhe et A. Laurent, *Bull. Soc. Chim.* 3003 (1970).
- ⁹R. Bartnik et A. Laurent, *Ibid.* 173 (1975) et références citées.
- ¹⁰A. Padwa, S. Clough et E. Glazer, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1778 (1970); A. Padwa, I. Gehrlain et R. B. Kinnel, *J. Org. Chem.* **40**, 1683 (1975).
- ¹¹J. D. Morrison et H. S. Mosher, *Asymmetric Organic Reactions*. Prentice Hall, New York (1971).
- ¹²A. Gaset, M. T. Maurette et A. Lattes, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **25**, 1 (1975); A. Gaset, P. Audoye et A. Lattes, *Ibid.* **25**, 13 (1975); P. Audoye, A. Gaset et A. Lattes, *Ibid.* **25**, 19 (1975).
- ¹³M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Letters* 2201 (1968); M. Cherest et H. Felkin, *Ibid.* 2205 (1968).
- ¹⁴J. L. Pierre et P. Chautemps, *Ibid.* 4371 (1972).
- ¹⁵Nguyen Trong Anh et O. Eisenstein, *Ibid.* 155 (1976).
- ¹⁶S. Samme et P. Freon, *C.R. Acad. Sci.* **254**, 1643 (1962).
- ¹⁷K. Kotera, M. Motomura, S. Miyazaki, T. Okada et Y. Matsukawa, *Tetrahedron* **24**, 1727 (1968).
- ¹⁸P. Freon et S. Ser, *C.R. Acad. Sci.* **225**, 1336 (1947).
- ¹⁹H. Felkin, G. Swierczewski et A. Tambute, *Tetrahedron Letters* 707 (1969).
- ²⁰H. G. Richey, *Ibid.* 713 (1976).