

The conformations of the three molecules are very similar. In all three molecules the methine hydrogen H(18) is approximately syn-planar to C(8) = O(21) and the methyl group C(22) has one hydrogen atom syn-planar to C(11). The pattern of bond lengths in the pseudo-aromatic ring systems and of bond angle deformations induced by the fused furan ring are also similar in all three molecules. The tetracyclic phenalene system is planar; the mean displacement of atoms from the LS-plane through the four rings including C(18), O(21) and C(22) is 0.025, 0.023, and 0.014 Å, respectively, for the three molecules. There is, however, no consistent pattern in the small but significant atomic displacement from planarity among the three molecules. There are no short intermolecular contacts (see packing diagram, Fig. 6).

## REFERENCES

- [1] *M. Hensch & C. H. Eugster*, *Helv.* **58**, 1934 (1975).  
 [2] *A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel & J. M. Bijvoet*, *Proc. Acad. Sci. Amst.* **54**, 16 (1951).  
 [3] *S. M. Kupchan, A. Karim & C. Marcks*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5923 (1968).  
 [4] *P. Coppens & W. C. Hamilton*, *Acta crystallogr.* **A26**, 71 (1971).  
 [5] *G. Germain & M. M. Woolfson*, *Acta crystallogr.* **B24**, 91 (1968).  
 [6] *J. Karle & I. L. Karle*, *Acta crystallogr.* **21**, 849 (1966).

## 220. Aza-2-diènes-1,3

## 2. Synthèse et structure d'un ylure d'azométhine stable

par **Jean-Pierre Fleury, Jean-Paul Schoeni et Daniel Clerin**

Laboratoire de Chimie Organique Générale, Ecole Supérieure de Chimie, 68200-Mulhouse-F

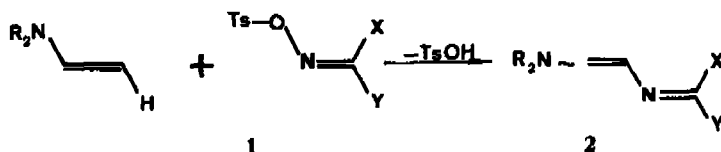
et **Hans Fritz**

Laboratoire de Spectroscopie, Ciba-Geigy, Bale

(10. VI. 75)

**2-Aza-1,3-diènes. 2. Synthesis and Structure of a Stable Azomethine-ylid. Summary.** Thermal treatment of 2-(2'-cyano-2'-methoxycarbonyl)methylidene-amino-1-morpholino-cyclohexene results in the formation of a stable isomere. Its azomethine-ylid structure is demonstrated from the spectroscopic data (UV., IR., <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR.). 1,3-dipolar cycloaddition reactions of this ylid leads to spiropyrrolines.

Nous avons récemment décrit [1] une nouvelle synthèse d'aza-2-diènes **2**, basée sur la substitution du groupement sulfonyloxy de dérivés isonitrosomaloniques sulfonylés **1** par des énamines. Les azadiènes **2** sont des synthones intéressantes qui ouvrent des voies d'accès originales à différents systèmes hétérocycliques [2] [3].



(Ts = CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-p; X, Y = CN, COOR)

Dans ce mémoire, nous décrivons l'isomérisation de l'un de ces azadiènes en un ylure d'azométhine acyclique non substitué sur l'azote, qui représente à notre connaissance le premier exemple isolé et stable d'un tel groupement. Sa structure sera discutée sur la base des résultats spectroscopiques et nous donnerons un aperçu de sa réactivité.

1. Préparation et structure de l'ylure d'azométhine. - Les aza-2-diènes 2 alkylés sur le C(4) possèdent un atome d'hydrogène labile: ainsi les dérivés cyclohexéniques 3 (schéma 1) sont salifiés par la potasse alcoolique, milieu dans lequel les sels de potassium 4 précipitent. La structure de ces sels ressort de leurs propriétés spectroscopiques (Tableau 1) qui sont comparées à celles des produits de départ 3:

Schéma 1

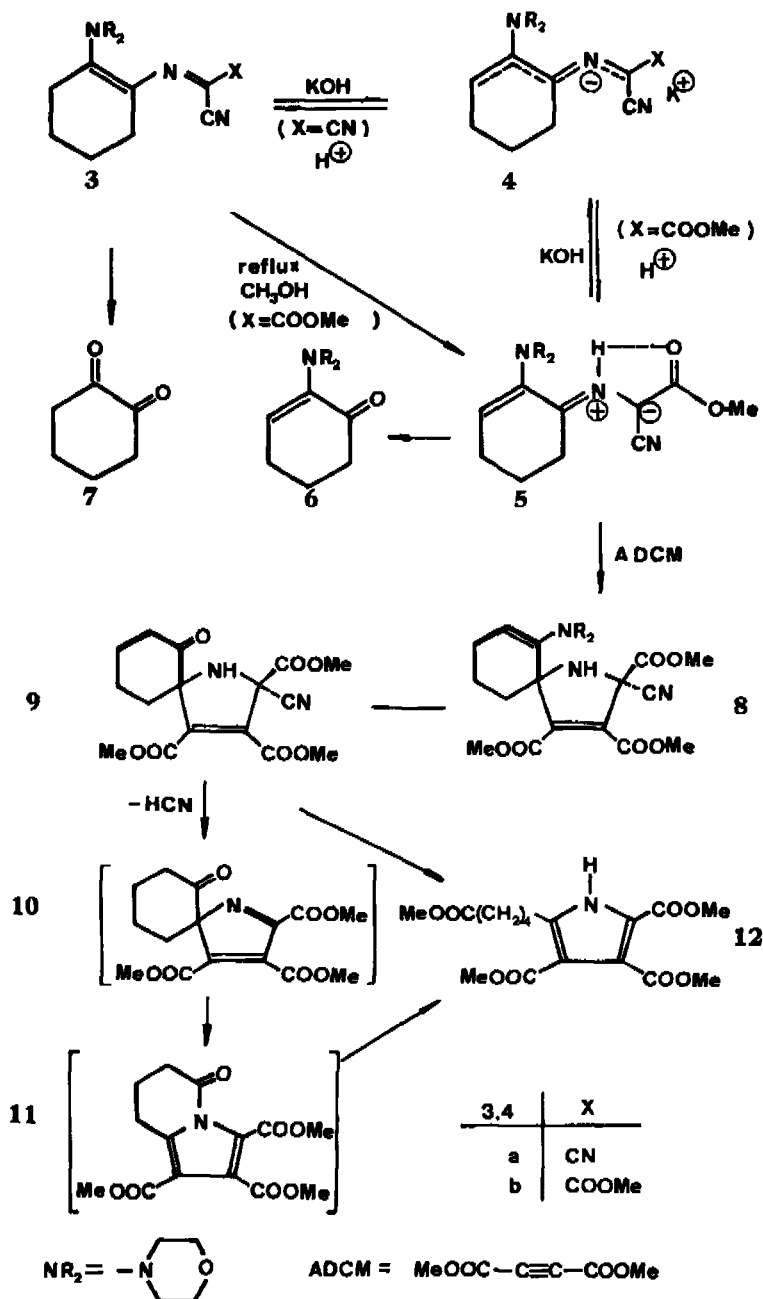
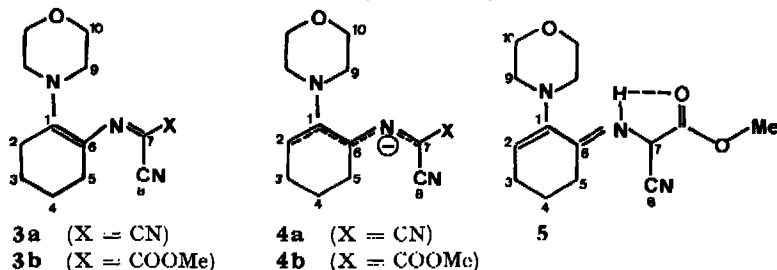


Tableau. Propriétés spectroscopiques des composés **3a**, **3b**, **4a**, **4b** et **5**

		<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>5</b>	
IR, <sup>1)</sup> (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ CN	2200 F 2175 F	2175 F	2170 f <sup>1)</sup> 2120 f <sup>1)</sup>	2170 f <sup>1)</sup>	2175 F	
	$\nu$ CO	-	1690 F	-	-	1650 F	
	$\nu$ C-C	1575 m	1560 f	-	-	-	
	$\nu$ NH	-	-	1615 f	1590 f <sup>1)</sup>	2990 f <sup>2)</sup>	
	divers	-	-	1575 f	1560 f <sup>1)</sup>	2960 m 2950 m 2850 m	
UV.	$\lambda_{\max}$	458 nm	452 nm	-	-	385 nm	
	$\epsilon$	41800	27000	-	-	24000	
	solv.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	EtOH, 96%	-	-	CH <sub>3</sub> OH	
RMN. <sup>1</sup> H $\delta$ en ppm/TMS 4)	H(2)	2,9 (2H, m) a	3,0 (2H, m) a	4,9 (1H, t)	5,03 (1H, t)	6 (1H, t)	
	H(3)	1,8 (2H, m) b	1,9 (2H, m) b	2,5 (2H, m) a	2,9 (2H, m) a	2,32 (2H, m)	
	H(4)	1,6 (2H, m) b	1,6 (2H, m) b	1,7 à 1,4 (2H, m)	1,8 à 1,4 (2H, m)	1,85 (2H, m)	
	H(5)	2,4 (2H, m) a	2,4 (2H, m) a	1,9 (2H, m) a	1,9 (2H, m) a	3,07 (2H, t)	
	H(9)	3,81	3,9 et 3,7	2,7 (4H, t)	2,7 (4H, t)	2,67 (4H, t)	
	H(10)	(8H, pic)	(8H, 2 pics)	3,5 (4H, t)	3,6 (4H, t)	3,8 (4H, t)	
	NH	-	-	-	-	11,0 (m) <sup>3)</sup>	
	CH <sub>3</sub> O	-	-	-	3,43 (3H, s)	3,7 (3H, s)	
	RMN. <sup>13</sup> C $\delta$ en ppm/TMS 4) 5)	C(1)	165 (s)	162,95 (s) a	148,6 a	149,7 (s) a	143,4 (s) a
		C(2)	31,6 (t) a	31,45 (t) b	111,5	114,6 (d)	126,9 (d)
C(3)		22,2 (t) b	22,4 (t) c	29,4 b	29,8 (t)	25,3 (t) b	
C(4)		21,6 (t) b	22 (t) c	24,8 b	25,0 (t) b	20,3 (t)	
C(5)		28,3 (t) a	28,3 (t) b	23,2 b	23,3 (t) b	24,2 (t) b	
C(6)		127,8 (s)	124,4 (s)	141,5 a	143,6 (s) a	140,6 (s) a	
C(7)		74,7 (s)	96,6 (s)	49,0	72,9 (s)	70,7 (s)	
C(8)		119 (s) c	118,2 (s)	130,4	128,5 (s)	119,3 (s)	
C(9)		52,8 (t)	52,6 (t)	52,0	52,5 (t)	52,3 (t)	
C(10)		67,2 (t)	67,6 (t)	67,1	66,6 (t)	67,2 (t)	
X	116,7 (s) c	165,3 (s) a 52,1 (q)	130,4	172,5 (s)	167,6 (s) 51,1 (q)		

1) f - intensité forte, m - moyenne, f = faible.

2) Après deutériation à 2250 cm<sup>-1</sup>.

3) Massif large,  $\Delta\nu$  50 Hz.

4) s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m ... multiplet ou massif; l'attribution des signaux suivis d'une lettre a, b, c est interchangeable.

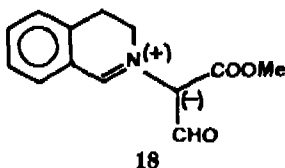
5) La multiplicité des signaux indiquée entre parenthèses, résulte du spectre off-résonance. Solvant pour **3a**, **3b** et **5**: CDCl<sub>3</sub>; pour **4a** et **4b** les spectres sont pris dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO additionné d'hydroxyde de sodium 1N: environ 1 mmol **3a** (resp. **3b**) et 1,1 mmol NaOH dans 2,5 ml (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO.



Compte tenu de l'origine (sel **4b**) de l'isomère, une structure **15** impliquant une déprotonation pendant l'acidification, paraît peu probable. Dans ce qui suit, nous commenterons brièvement les résultats spectroscopiques qui justifient la structure **5** et qui éliminent les alternatives **14** à **17**.

En absorption IR. la bande nitrile à  $2175\text{ cm}^{-1}$  indique une conjugaison poussée peu compatible avec une structure aziridine **16**. L'absorption intense du groupe carbonyle à  $1650\text{ cm}^{-1}$  n'est en bon accord qu'avec une structure chelatée **5**. L'apparition d'une absorption à  $2450\text{ cm}^{-1}$  dans le dérivé deutérié indique la présence probable d'une liaison NH, qui se situerait dans la région des vibrations CH et serait peu intense. Cette position et cette faible intensité ne paraît pas exceptionnelle pour un groupement NH comportant une liaison hydrogène intramoléculaire tel que dans l'ylure **5** [4] [5].

En  $^{13}\text{C}$ -RMN. les structures **14**, **15** et **16** sont incompatibles avec un déplacement chimique de 140 ppm qu'il faudrait attribuer à l'atome de carbone portant le substituant  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Par contre, les déplacements des atomes de carbones  $\text{sp}^2$  d'un ylure **5** sont en accord avec les valeurs trouvées; l'apparition à 70 ppm d'un atome de carbone  $\text{sp}^2$  est remarquable, mais s'explique par une densité de charge importante sur le C(7) analogue à celle du sel **4b**. On peut comparer ce chiffre à celui observé par *Christl* [6] pour l'ylure stable **18** mentionné par *Huisgen & Seidl* [7]: la position à 110,2 ppm de l'atome de carbone ylidique proviendrait selon l'auteur d'une délocalisation importante de la charge négative vers l'oxygène aldéhydique. On notera également les déplacements chimiques comparables des atomes de carbone azométhiniques de **5** (140 ppm) et **18** (159 ppm) compte tenu de l'influence du noyau benzénique dans ce dernier. La structure **17** reste pourtant une alternative compatible avec le spectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN.



En  $^1\text{H}$ -RMN. la position à 6 ppm du proton vinylique convient mal pour des énamines du type **14** à **17** alors que le voisinage du groupement immonium dans **5** explique bien ce déblindage. La même remarque est valable pour le groupe méthylénique C(5) de la structure **5** à 3,1 ppm. Quant au massif large centré à 11 ppm et échangeable dans  $\text{D}_2\text{O}$ , il peut parfaitement être attribué à un groupe NH d'une structure **5** comportant une liaison hydrogène intramoléculaire. Toutefois, le couplage NH n'a pas pu être mis en évidence de même que des couplages des atomes de carbones C(6), C(7), C(8) et CO avec le proton NH (spectre  $^{13}\text{C}$ -RMN.). Pour vérifier ce point et éliminer du même coup l'alternative **17**, nous avons préparé [8] un ylure **5** avec l'atome d'azote azométhinique marqué par  $^{15}\text{N}$ : dans ce dérivé marqué, on constate effectivement un couplage  $^{15}\text{N}$ -H de 86 Hz.

En absorption UV., le passage **3b**  $\rightarrow$  **5** se traduit par un déplacement hypsochrome de 67 nm, indice d'un changement profond du système conjugué. Le maximum d'absorption observé à 385 nm est comparable à celui de l'ylure **18** [7] annoncé à 440 nm. Il apparaît donc que l'isomère **5**, thermodynamiquement favorisé, possède un

système moins conjugué. Sa stabilité s'explique par le pont hydrogène intramoléculaire, absent dans le produit de départ: c'est également la raison pour laquelle le sel **4a** du dinitrile ne fournit pas d'ylure.

L'ensemble de ces données spectroscopiques permet donc de conclure sans ambiguïté à la structure d'ylure d'azométhine **5**. La conformation *E* adoptée au schéma 1 pour la liaison azométhinique est la seule compatible avec l'encombrement des substituants ylure et morpholine.

**2. Propriétés chimiques de l'ylure d'azométhine 5.** – L'ylure **5** est un solide cristallisé coloré en jaune, fondant à 146° et parfaitement stable à l'état solide et à l'abri de la lumière. Insoluble dans l'eau, il est modérément soluble dans les solvants organiques. Les propriétés chimiques que nous décrirons sont résumées au schéma 1.

En suspension dans l'acide chlorhydrique 1:1 il s'hydrolyse rapidement en morpholino-2-cyclohexène-2-one (**6**) alors que l'azadiène de départ **3b** conduit à la cyclohexanedione-1,2. L'ylure réagit apparemment par sa fonction immonium alors que l'azadiène se dégrade par son côté énamine. En milieu basique, on revient au sel **4b**.

Opposé à l'acétylènedicarboxylate de méthyle, l'ylure **5** conduit rapidement à 25° à un adduit unique (Rdt. 92%, homogène en chromatographie et spectroscopie). En spectroscopie on constate la présence d'une vibration NH à 3350 cm<sup>-1</sup>, un nitrile et un groupement ester non conjugués (IR.), un proton vinylique vers 5 ppm et un système morpholino peu conjugué (<sup>1</sup>H-RMN.), trois atomes de carbone méthyléniques dans la région 18 à 36 ppm, quatre atomes de carbone sp<sup>2</sup> dans la région 116 à 155 ppm, un atome de carbone quaternaire à 74,5 ppm (<sup>13</sup>C-RMN.). L'ensemble de ces données correspond à celles attendues pour l'adduit spirannique **8** qui devrait se former dans une cycloaddition [3 + 2] de l'ylure **5**. Température, solvant et stéréospécificité de la réaction sont autant d'indices pour une cycloaddition concertée, réaction qui conserve la configuration de l'entité réactionnelle [9]. Compte-tenu de la stabilité configurationnelle de l'ylure **5** le substituant cyano doit se trouver en position *trans* par rapport au groupement énamino du cycle à 6.

L'hydrolyse acide à température modérée de l'adduit **8** conduit à la cétone **9**, qui perd elle-même au reflux du méthanol une molécule d'acide cyanhydrique. On isole dans ces conditions un composé présentant quatre atomes de carbone sp<sup>2</sup> en plus des quatre fonctions méthoxycarbone alors que l'atome de carbone spirannique de la cétone **9** a disparu. La seule formule compatible avec les données spectrales est celle d'un pyrrole **12**. La formation de ce pyrrole peut s'interpréter par une attaque directe du groupe carbonyle avec rupture du cycle à 6 maillons et élimination d'acide cyanhydrique par catalyse acide. Une sigmatropie [1,5] du reste acyle [10] sur une pyrrolénine **10** fournie par élimination d'acide cyanhydrique est également possible. L'amide **11** transposé subirait ensuite une alcoolycse. Toutefois, cet amide intermédiaire n'a pas pu être mis en évidence: dans un solvant aprotique, en absence d'eau ou d'alcool, le spiranne **9** n'évolue pas (aucune élimination d'acide cyanhydrique) et en présence d'alcool ou d'eau seul l'ester **12** (respectivement l'acide correspondant) a pu être isolé. Le problème du mécanisme de cette transposition reste donc entier.

**3. Conclusions.** – Si les ylures d'azométhines, prévus puis préparés pour la première fois par *Huisgen et al.* [11] sont devenus ces dernières années une série bien

étudiée de dipôle-1,3, ils ne sont pourtant pas connus en tant que produits isolables, mis à part les ylures d'hétérocycles aromatiques. Préparés *in situ*, seuls leurs produits d'addition sont observés [12]. L'immonium ylure stable que nous avons préparé constitue ainsi un substrat de choix à la fois pour l'étude fondamentale des cycloadditions dipolaires-1,3 et pour la synthèse d'hétérospirannes. Nos investigations dans ce domaine sont actuellement poursuivies.

### Partie expérimentale

Les points de fusion ont été déterminés en tube capillaire (appareil *Mettler* FP5). Les spectres IR. ont été enregistrés sur un appareil *Perkin Elmer* 21 (produits solides dispersés en pastille KBr, valeurs en  $\text{cm}^{-1}$  suivies du sigle F pour les bandes intenses, m pour les intensités moyennes et f pour bandes faibles). Les spectres UV. ont été déterminés sur un appareil *Cary* 15. Les spectres de  $^1\text{H}$ -RMN., ont été mesurés avec un appareil *Varian* A 60 A ou T 60 (température 37°, déplacement chimique en ppm par rapport à une référence interne TMS). Les spectres de  $^{13}\text{C}$ -RMN. ont été enregistrés sur un appareil *Varian* XL-100/15. La multiplicité des signaux apparaît par découplage off-resonance. Les microanalyses ont été déterminées par le Service Central de Micro-analyse du CNRS, division de Strasbourg et ont fourni des résultats correspondant à  $\pm 0,3\%$  à la valeur calculée pour les formules brutes citées.

1) *Dicyanométhylidène-amino-2-morpholino-1-cyclohexène* (**3a**). - La synthèse de ce dérivé est décrite par ailleurs [1]: F: 149°. On trouvera au tableau 1 les propriétés spectroscopiques exhaustives qui complètent les indications très succinctes publiées antérieurement [1]. La présence de deux signaux nitriles indique la stabilité configurationnelle au niveau de la liaison azométhinique à l'échelle de vitesse RMN et confirme des résultats antérieurs [1] pour d'autres azadiènes.

2) *(2'-Cyano-2'-méthoxycarbonyl)méthylidène-amino-2-morpholino-1-cyclohexène* (**3b**). - Sa synthèse a été décrite antérieurement [1]. F: 147°. Propriétés spectroscopiques complètes au tableau 1.

3) *Sel de potassium 4a*. - A 2,44 g (0,01 mol) d'azadiène **3a** en suspension dans 50  $\text{cm}^3$  d'éthanol, on ajoute à 25° 50  $\text{cm}^3$  d'une solution éthanolique contenant 0,56 g (0,01 mol) de potasse. L'azadiène se dissout et après évaporation partielle du solvant, on récupère 2,5 g (Rdt: 83%) de sel **4a** contenant un peu d'éthanol (F déc.: > 200°, calcination dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 73% de la quantité théorique de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Ce sel brut n'est pas purifiable.

Le spectre  $^1\text{H}$ -RMN. (tableau 1) est obtenu à partir de ce sel, le spectre  $^{13}\text{C}$ -RMN. est obtenu sur un sel préparé *in situ* à partir d'azadiène et de soude N. Outre le sel **4a**, on met en évidence dans le spectre, la présence de l'anion **13a** de la dicyanométhylimino-2-cyclohexanone (C=O à 195,6, C=N à 137,9, C(CN)<sub>2</sub> à 59,4, 4 atomes de carbone  $\text{CH}_2$  à 39,9, 29,9, 23,4 et 22,8 ppm) et de la morpholine (67,8 et 46,1 ppm).

Par acidification prudente d'une solution aqueuse de ce sel (ac. acétique) on régénère l'azadiène **3a**. Dans l'eau lourde en présence d'acide trifluoroacétique deutérié, on précipite un azadiène **4a** partiellement deutérié (C-D à 2240  $\text{cm}^{-1}$ ).

4) *Sel de potassium 4b*. - Préparation identique à celle du sel **4a** (2,77 g azadiène **3b** dans 50  $\text{cm}^3$  de méthanol, 0,6 g de KOH dans 50  $\text{cm}^3$  de méthanol; Rdt: 95%; F déc.: 245°; calcination dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 87% de la quantité théorique de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Un sel identique est obtenu à partir de l'ylure **5**. Les résultats spectroscopiques sont rassemblés au tableau 1. Dans la solution DMSO- $d_6$  du sel obtenu *in situ* à partir de l'azadiène **3b**, on met en évidence le sel **13b** (CO à 196,3 ppm, COOMe à 170,2, C-N à 134,0, C=N à 122,3, C=C à 80,8,  $\text{CH}_2$ -O à 51,4 ppm) et de la morpholine (67,5 et 46,1 ppm).

5) *Cyano-méthoxycarbonyl-méthylure de (morpholino-2-cyclohexène-2-ylidène)ammonium* (**5**). - A partir d'azadiène **3b**: on chauffe à reflux 2,77 g d'azadiène **3b** (0,01 mol) dans 50  $\text{cm}^3$  de méthanol pendant 1 h. Au refroidissement l'ylure **5** (2,5 g soit 90%) précipite. On recristallise dans le méthanol F: 149°.

A partir du sel **4b**: à une solution de 3,15 g (0,01 mol) de sel **4b** dans 50  $\text{cm}^3$  d'eau, on ajoute 5  $\text{cm}^3$  d'acide acétique 50%. On filtre 2,5 g d'ylure **5**.

Analyse:  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$

6) *Hydrolyse de l'ylure 5*. - On traite sous agitation 2,77 g (0,01 mol) d'ylure **5** par 50 cm<sup>3</sup> HCl 5N à 25° pendant 1 h. Après neutralisation (NaHCO<sub>3</sub>) on extrait à l'éther, sèche la phase étherée et évapore. On recueille 1,2 g de morpholino-2-cyclohexène-2-one. F: 54° (éther de pétrole). Pour des céto-énamines analogues voir la réf. 13.

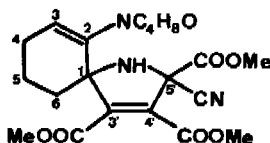
IR.: 1670 F (CO), 1610 m (C=C). - <sup>1</sup>H-RMN. (CDCl<sub>3</sub>): 5,9 (1H, t, H vinyl), 3,7 (4H, t, CH<sub>2</sub>-O), 2,75 (4H, t, CH<sub>2</sub>-N), ~2,42 (4H, m, CH<sub>2</sub>-CO et CH<sub>2</sub> C-), ~2 (2H, m, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-RMN. (CDCl<sub>3</sub>): 196,3 (s, C(O)); 146,9 (s, C(2)), 127 (d, C(3)), 66,9 (t, CH<sub>2</sub>-O), 50,3 (t, CH<sub>2</sub>-N), 39,8 (t, C(6)), 22,5 (t, C(4)), 23,0 (t, C(5)).

L'azadiène **3b** (2,77 g, 0,01 mole) est traité à 25° sous agitation par 50 cm<sup>3</sup> HCl 2N pendant 1 h. Après neutralisation (NaHCO<sub>3</sub>) on extrait à l'éther, sèche la phase étherée et évapore. On caractérise la cyclohexanedione-1,2 par les méthodes classiques (F: 32°, litt. 38°; dioxime, F: 186°, litt. 189-190°; bis-phénylhydrazone, F: 151°, litt. 152°) [14].

7) *Cyano-2-tri(méthoxycarbonyl)-2,3,4-morpholino-10-spiro[4.5]-aza-1-déca-3,9-diène (8)*. On laisse réagir pendant 2 h à 25° 2,77 g d'ylure **5** (0,01 mol) et 2,1 g (0,015 mol) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 50 cm<sup>3</sup> de chloroforme. On évapore le solvant, triture le résidu avec un peu d'éther et recueille ainsi 3,8 g d'adduit **8** (Rdt: 92% par rapport à l'ylure **5**). On recristallise dans un mélange chloroforme/heptane. F: 164°.

Analyse: C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

IR.: 3350 m (NH), 2250 f (CN), 1760, 1730 et 1720 F (COOMe) 1650, 1640 m (C=C). - <sup>1</sup>H-RMN. (CDCl<sub>3</sub>): 5,25 (1H, t, H<sub>3</sub>), 3,85 (3H, s, CH<sub>3</sub>O), 3,75 (6H, s, 2 CH<sub>3</sub>O), 3,57 (4H, t, O-CH<sub>2</sub>), ~2,72 (4H, m, N-CH<sub>2</sub>), entre 2,4 et 1,5 (6H, 2 massifs, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> et H<sub>6</sub>), NH non visible. - <sup>13</sup>C-RMN. (CDCl<sub>3</sub>): 166,4, 163,8 et 160,8 (s, 3 COOR), 154,8, 145,3 et 130,6 (s, C(2), C(3), et C(4')), 117,4 (s, CN), 116,1 (d, C(2)), 74,5 (s, C(1)), 67,0 (t, OCH<sub>2</sub>), 54,3, 52,9 et 52,3 (q, CH<sub>3</sub>), 52,1 (t, N-CH<sub>2</sub>), 36,0 (t, C(6)), 24,3 (t, C(4)), 18,9 (t, C(5)). C(5') n'est pas observé.



8) *Cyano-2-tri(méthoxycarbonyl)-2,3,4-spiro-[4.5]-aza-1-décène-3-one-10 (9)*. - On chauffe à 60° 4,19 (0,01 mol) d'adduit **8** dans 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N pendant 15 mn. On refroidit, neutralise par NaHCO<sub>3</sub>, décante la phase aqueuse et reprend la masse pâteuse avec un peu de méthanol. Il cristallise 2,9 g (Rdt 83%) de cétone **9** que l'on cristallise dans eau/méthanol. F: 128°. Analyse C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

IR.: 3390 m (NH), 1755 F, 1725 F et 1710 F (CO ester et cétonique), 1660 m (C=C). - <sup>1</sup>H-RMN. (CDCl<sub>3</sub>): vers 3,95 (massif large NH), 3,86, 3,83 et 3,78 (s, 3 CH<sub>3</sub>O), entre 2,7 et 1,6 (8H non résolus). - <sup>13</sup>C-RMN. (CDCl<sub>3</sub>, même numérotation que pour **8**): 205,8 (s, C<sub>2</sub>), 165,9, 164,2 et 160,7 (s, COOMe), 148,5 et 131,3 (s, C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>), 116,8 (s, CN), 81,8 (s, C<sub>1</sub>), 67,5 (s, C<sub>5</sub>), 54,5 et 53,2 (q, CH<sub>3</sub>O), 40,2 (t, C<sub>3</sub>), 39,6 (t, C<sub>6</sub>), 26,5 et 21,9 (t, C<sub>4</sub> et C<sub>6</sub>).

9) *Tri(méthoxycarbonyl)-pyrrole-2-butyrate de méthyle (12)*. - On chauffe au reflux 3,5 g (0,01 mol) de cétone **9** dans 50 cm<sup>3</sup> de méthanol avec 0,7 g d'acide phosphorique 85% pendant 3 h. Après évaporation, on recueille 3,0 g (Rdt: 89%) de pyrrole **12**, que l'on recristallise dans eau/méthanol. F: 102°.

Analyse: C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

IR.: 3300 m (NH), 1750 F, 1725 m et 1690 F (COOR), 1580. - <sup>1</sup>H-RMN. (CDCl<sub>3</sub>): 10,2 (massif, NH), 3,85, 3,78, 3,73 et 3,6 (s, 4 CH<sub>3</sub>O), 2,95 (2H, t, CH<sub>2</sub>-cyclo), 2,3 (2H, t, CH<sub>2</sub>-COOR), 1,65 (4H, m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-RMN. (CDCl<sub>3</sub>): 174,2 (s, CH<sub>2</sub>-COOR), 166,3, 163,6 et 160,5 (s, 3 COOR), 143,2, 124,4, 118,2 et 111,7 (s, 4 atomes de carbone sp<sup>2</sup> du cycle), 52,7, 52,3, 51,7 et 51,5 (q, 4 CH<sub>3</sub>O), 33,5 (t, CH<sub>2</sub>-COOR), 28,3, 26,7 et 24,1 (t, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>).

Le même ester **12** est obtenu par chauffage de la cétone **9** au reflux dans le méthanol pendant 48 h.

Dans le dioxanne sec au reflux, la cétone **9** n'évolue pas. Dans ce même solvant, en présence d'eau, on isole après 8 jours au reflux le Tri(méthoxycarbonyl)-pyrrole-2-butyrate de méthyle (**12**).

F = 96° (eau/méthanol).



IR: 3500 m (COOH); 3300 F (NH); 1750 F, 1720 F, 1685 F (COOH, COOR). .. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>); 10,7 et 9,3 (massifs, NH et COOH); 3,88, 3,80 et 3,77 (s, 3 CH<sub>3</sub>O); 2,97 (2H, massif, CH<sub>2</sub>-cycle); 2,40 (2H, massif, CH<sub>2</sub>-COOH); 1,77 (4H, massif, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. P. Schoeni & J. P. Fleury, *Tetrahedron*, **31**, 671 (1975).  
 [2] J. P. Schoeni, thèse Strasbourg-Mulhouse 1974.  
 [3] M. Lang & J. P. Fleury, *Tetrahedron Letters* 1974, 3967.  
 [4] N. Cromwell, F. Miller, A. Johnson, R. Franck & D. Wallace, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3338 (1948).  
 [5] M. Flett, *J. chem. Soc.* 1948, 1441.  
 [6] M. Christl, communication privée.  
 [7] H. Seidl, R. Huisgen & R. Knorr, *Chem. Ber.* **102**, 904 (1969).  
 [8] H. Fritz, D. Clerin & J. P. Fleury, à paraître.  
 [9] a) R. Huisgen, *J. org. Chemistry* **33**, 2291 (1968); b) K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Stroxier & J. K. George, *J. Amer. chem. Soc.*, **95**, 7287 (1973); c) F. Texier & R. Carrie, *Bull. Soc. chim. France* 1974, 310.  
 [10] a) M. Franck-Neumann & C. Buchecker, *Tetrahedron Letters* 1972, 937, et *Angew. Chem.* **85**, 259 (1973); b) M. Martin & M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1702.  
 [11] R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2**, 565 (1963).  
 [12] J. Bastide, J. Hamelin, F. Texier & Yen Yo Quang, *Bull. Soc. chim. France* 1973, 2871.  
 [13] E. J. Cone, R. H. Garner & A. Wallace Hayes, *J. org. Chemistry* **37**, 4436 (1972).  
 [14] Beilstein, *Handb. der Org. Chemie*, E III 7, 3209.

## 221. Piperaceae Alkaloids: Part III.

**Synthesis of N-Isobutyl-11-(3,4-methylenedioxyphenyl)-undeca-2,4,6-trans, trans, trans-trienoic Amide and N-Isobutyl-11-(3,4-methylenedioxyphenyl)-undeca-2,8,10-trans, trans, trans-trienoic Amide (Piperstachine)<sup>1</sup>**

by Narayanan Viswanathan, Venkatachalam Balakrishnan  
and Balawant S. Joshi

Ciba-Geigy Research Centre, Bombay 400 063, India

and Wolfgang von Philipsborn

Institute of Organic Chemistry, University of Zurich, 8001 Zurich, Switzerland

*Dedicated to Prof. T. R. Govindachari on the occasion of his 60th birthday*

(25. VIII. 75)

**Summary.** N-Isobutyl-11-(3,4-methylenedioxyphenyl)-undeca-2,4,6-trans, trans, trans-trienoic amide (II) and N-isobutyl-11-(3,4-methylenedioxyphenyl)-undeca-2,8,10-trans, trans, trans-trienoic amide (III), two of the three possible structures of the alkaloid piperstachine, have been synthesized. Compound (III) has been found to be identical with piperstachine. The <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR. spectra of the compound (II) are discussed.

The alkaloid piperstachine [2], C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>, isolated from *Piper trichostachyon* C.DC. (family *Piperaceae*), was found mainly from spectral characteristics to be an

<sup>1</sup>) Contribution No. 403 from Ciba-Geigy Research Centre; <sup>13</sup>C-NMR.-Spectroscopy, Part 9. For Part 8 see [1].