

## 253. Réaction d'énamines dérivées de la cyclohexanone avec le tétracyanoéthylène

par Christian Hubschwerlen et Jean-Pierre Fleury

Laboratoire de Chimie Organique Générale<sup>1)</sup>, Ecole Nationale Supérieure de chimie,  
F-68093 Mulhouse Cedex

et Hans Fritz

Laboratoire de Spectroscopie, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Bâle

(31.VIII.77)

---

### Reaction with Tetracyanoethylene of Enamines derived from Cyclohexanone

#### Summary

At room temperature enamines of cyclohexanone react with tetracyanoethylene (TCNE) to give substituted tetrahydroindenes **5**. The structures are assigned on the basis of <sup>13</sup>C-NMR. data and confirmed by hydrolysis. Spectroscopic studies (IR., UV., ESR.) at different temperatures indicate that the reaction can follow two routes: classical zwitterion formation, or a concurrent electron transfer between the enamines and TCNE leading to the derivatives **5**. These are the first reported examples of the  $\gamma$ -carbon reactivity of an enamine.

---

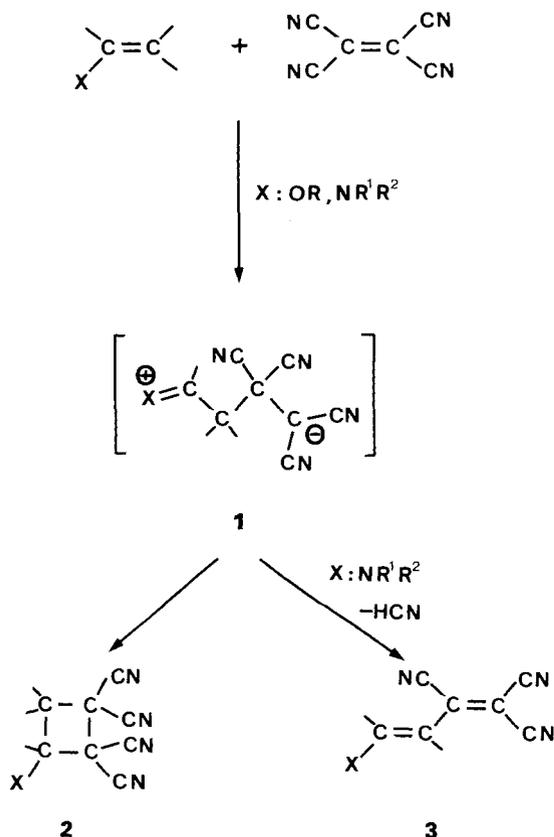
Les interactions entre oléfines enrichies et oléfines déficientes en électrons ont fait l'objet de nombreuses publications. La réaction des éthers vinyliques avec le tétracyanoéthylène (TCNE) est un très bon modèle [1] [2]: elle conduit, par l'intermédiaire d'un dipôle **1**, à la formation de cyclobutanes **2** (*Schéma 1*). La réaction des énamines avec le TCNE n'a pas été approfondie: les quelques exemples publiés décrivent l'isolement de dérivés cyclobutaniques **2** [1] [3] ou d'autres produits d'évolution de l'intermédiaire dipolaire (produit de tricyanovinylolation **3** [4] ou de réarrangement du dipôle [5]).

Nous décrivons la réaction d'énamines dérivées de la cyclohexanone avec le TCNE, dont l'originalité réside en la réactivité de l'atome de carbone  $\gamma$  des énamines.

**Résultats.** – L'addition, à température ambiante, des énamines **4** à une solution de TCNE dans du toluène conduit à la précipitation d'adduits 1:1 incolores **5** (*Schéma 2*). Par traitement de ces adduits avec du méthylate de sodium, on forme les iminoéthers **6**. L'hydrolyse sélective des dérivés **5** et **6** permet d'accéder aux aminocétones-1,3 **7** et **9**, puis aux dicétones-1,3 **8** et **10**.

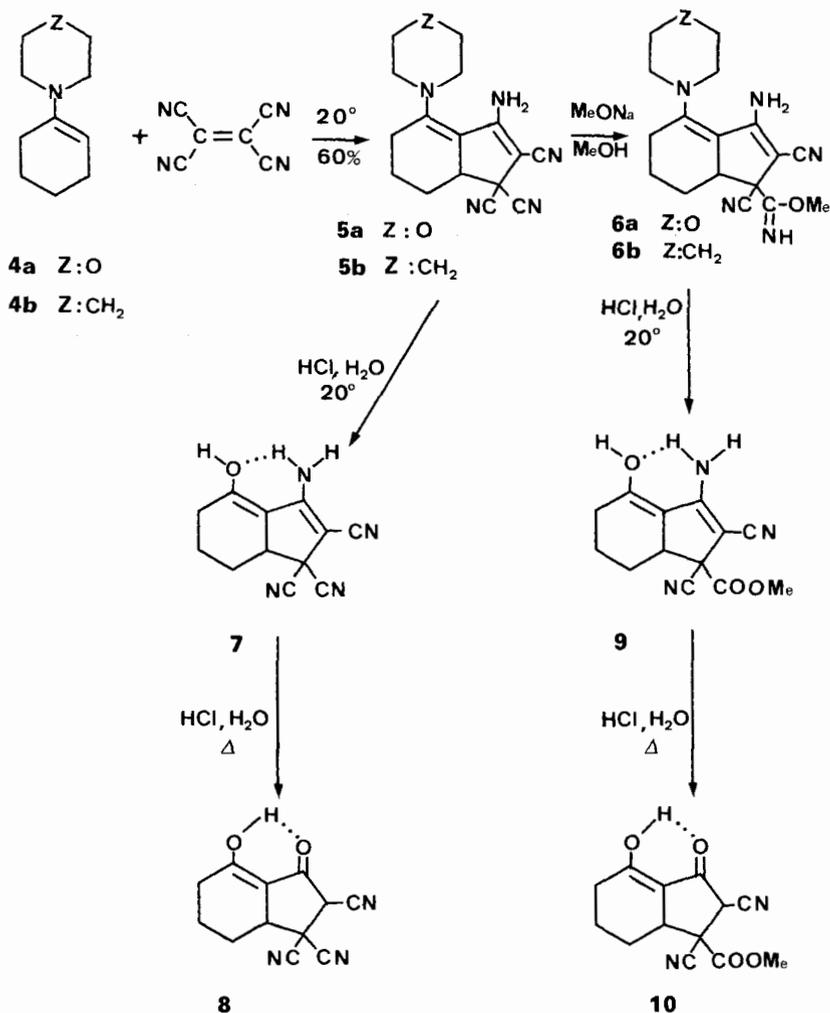
<sup>1)</sup> Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 135.

Schéma 1



**Elucidation des structures.** - Les dérivés **5** présentent en IR. les absorptions caractéristiques d'une fonction énamionitrile [6] (3350 (NH<sub>2</sub>), 2190 (CN) et 1655 cm<sup>-1</sup> (C=C)). En <sup>1</sup>H-RMN., en plus des groupes CH<sub>2</sub> (14 atomes d'hydrogène pour **5a** et 16 atomes d'hydrogène pour **5b**), nous observons un groupe amino et un proton couplant avec un groupe CH<sub>2</sub> vers 3 ppm. Les structures des dérivés **5** sont établies de façon certaine en <sup>13</sup>C-RMN. En faisant abstraction des restes morpholino ou pipéridino, on remarque 5 atomes de carbone de type sp<sup>3</sup> (trois *t*, un *d* et un *s* sur le spectre partiellement découplé) et 4 atomes de carbone de type sp<sup>2</sup> *s*, dont deux résonnent à champ fort et deux à champ faible. La combinaison de ces données permet d'avancer une structure tétrahydroindénique. Les attributions des signaux ont été vérifiées sur le spectre entièrement non découplé et par mesure d'effets isotopiques H/D sur les déplacements chimiques des atomes de carbone voisins du groupe amino (*Tableau*). Le blindage généralement observé lors de la deutériosubstitution est de l'ordre de 0,1 ppm à travers 2 liaisons et 0,05 ppm à travers 3 liaisons [7].

Schéma 2



Pour les iminoéthers **6** on observe, en RMN. et IR., la conservation du motif énamionitrile et la présence des groupes NH et méthoxy. Cependant les positions respectives des substituants nitrile et iminoéther par rapport à l'atome d'hydrogène voisin n'ont pu être déterminées du fait de l'impossibilité de mesurer un couplage  $^3J(\text{H}-\text{C}(4), \text{CN})$  en  $^{13}\text{C}$ -RMN.

La présence de deux fonctions énamines dans les dérivés **5** et **6** a été mise en évidence par hydrolyse. D'après les résultats des analyses élémentaires ce sont les restes morpholino ou pipéridino qui sont hydrolysés d'abord, l'hydrolyse du reste amino, ne survenant qu'en une deuxième étape. Il est clair ( $^{13}\text{C}$ -RMN.) que l'aminocétone **7** formée lors de l'hydrolyse partielle des dérivés **5** se présente, en solution,

Tableau. Données  $^{13}\text{C}$ -RMN. de **5a** et **5b**

	$\delta$ ppm/TMS		multiplicité		$\delta$ ppm		multiplicité		
	<b>5a</b>	<b>5b</b>			<b>5a</b>	<b>5b</b>			
			a)	b)			a)	b)	
	C(1)	160,8	160,9	<i>s</i>	<i>s</i>	C(2)	68,7	68,0	<i>s</i>
	C(8)	154,1	155,2	<i>s</i>	<i>m</i>	C(4)	48,9	48,5	<i>d</i> <i>m</i>
	C(10)	116,4	116,2	<i>s</i>	<i>s</i>	C(3)	41,6	41,5	<i>s</i>
	C(9)	116,1	116,2	<i>s</i>	<i>m</i>	C(7)	24,1	24,1	<i>t</i> <i>m</i>
	C(11)	114,9	114,9	<i>s</i>	<i>d</i>	C(6)	23,7	23,4	<i>t</i> <i>m</i>
	C(12)	114,1	114,1	<i>s</i>	<i>d</i>	C(5)	20,6	20,6	<i>t</i> <i>m</i>

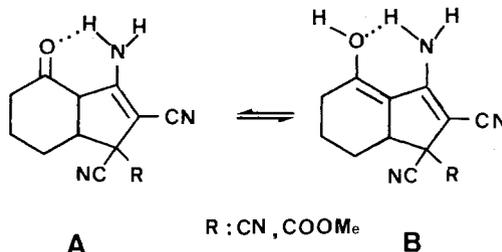
a) Spectre partiellement découplé.

b) Spectre totalement non découplé.

Couplages:  $^3J(\text{H}-\text{C}(4), \text{C}(12)) = 8,0$  Hz;  $^3J(\text{H}-\text{C}(4), \text{C}(11)) = 5,5$  Hz;  $^3J(\text{C}(2), \text{NH}_2) = 5$  Hz (disparaît après addition de  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Effet isotopique H/D: *t* pour C(1),  $\Delta\delta = 0,1$  ppm; C(9),  $\Delta\delta = 0,08$  ppm et C(2),  $\Delta\delta = 0,04$  ppm.

Schéma 3



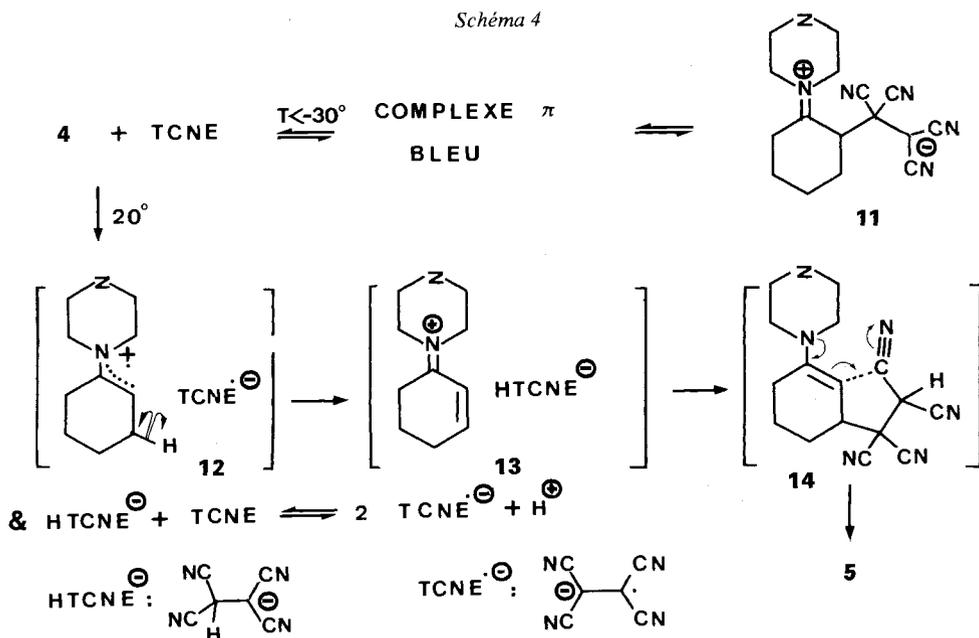
sous forme de deux tautomères auxquels nous attribuons les structures A et B, cette dernière étant majoritaire (Schéma 3, et partie expérimentale). Une remarque analogue est valable pour le cyanoester **9**.

La présence, en  $^{13}\text{C}$ -RMN., de deux seuls atomes de carbone de type  $\text{sp}^3$  *d* permet d'établir les structures énoliques **8** et **10** des produits d'hydrolyse prolongée des dérivés **5** et **6**. Des signaux supplémentaires, attribuables à des formes dicétoniques ou diénoliques tautomères sont observés dans le diméthylsulfoxyde- $\text{d}_6$ . Les structures chélatées **8** ou **10** ont été mises en évidence par la formation de complexes colorés avec le chlorure ferrique (rouge) ou l'acétate cuivrique (jaune). L'observation simultanée de plusieurs structures tautomères est en accord avec les données de la littérature [9] [14].

**Discussion.** - La présence du squelette tétrahydroindénique **5** implique la formation, inhabituelle à notre connaissance, d'une liaison entre un des atomes de carbone éthylénique du TCNE et l'atome de carbone  $\gamma$  de l'énamine. L'étude du milieu réactionnel à basse température nous a permis de recueillir des informations complémentaires utiles dans la discussion de cette réaction.

A  $-30^\circ$ , sous atmosphère d'azote et dans l'acétonitrile, on observe, après l'apparition d'une coloration bleue fugace (complexe par transfert de charge) la précipitation d'un produit jaune. Une analyse IR. sur ce solide fraîchement essoré (bandes nitriles intenses à  $2120$  et  $2180\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  à  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) permet de supposer une structure dipolaire **11** analogue à celle avancée par *Gompper* pour des intermédiaires réactionnels instables obtenus entre des énamines aliphatiques et le TCNE [10]. L'instabilité, à température ambiante, de ce dérivé à l'état solide et surtout en solution, ne permet pas de vérifier cette hypothèse par d'autres méthodes classiques. L'adduit dipolaire remis en suspension dans de l'acétonitrile conduit, à  $20^\circ$  et en 24 h, au dérivé **5**. L'évolution de l'intermédiaire **11** à l'état solide, en suspension ou en solution a été suivie par UV., RPE. et IR. En IR. (suspension dans l'acétonitrile ou dispersion dans KBr) on note la disparition rapide de bandes nitriles à  $2120$  et  $2180\text{ cm}^{-1}$  au profit de la bande nitrile à  $2190\text{ cm}^{-1}$  du dérivé **5**. En VIS./UV. (solution acétonitrile,  $17^\circ$ ), on observe au bout de quelque temps l'apparition des 12 bandes caractéristiques du radical anion  $\text{TCNE}^\ominus$  [11]. La concentration en radical passe par un maximum après 1 h.; à ce moment, environ 10% du dipôle engagé se trouvent sous forme de radical anion. Celui-ci est aussi observé en RPE. (à l'état solide ou en solution dans du tétrahydrofurane) où, après 30 min, on décèle les 11 bandes caractéristiques de sa structure hyperfine [11][12]; après 8 h ce signal a disparu.

A basse température le premier stade de la réaction des énamines **4** avec le TCNE est donc la formation d'un complexe par transfert de charge, puis du dipôle **11** (Schéma 4). Cette étape est certainement réversible comme dans le cas des éthers vinyliques [2]. A température ambiante, une réaction concurrente de transfert



d'électron a lieu entre les énamines **4** et le TCNE (*Schéma 4*). Cette réaction est analogue à celle déjà observée entre les amines tertiaires et le TCNE [11] [13]. Par scission homolytique d'une liaison C-H allylique, la paire de radicaux **12** conduit à la formation du sel de vinylimmonium **13**. A partir de ce dernier peut se créer une liaison entre l'atome de carbone  $\gamma$  électrophile du cation et l'atome de carbone  $sp^2$  nucléophile de l'anion  $HTCNE^\ominus$ . Sur l'énamine **14** ainsi formée la cyclisation vers le tétrahydroindène **5** se poursuit de manière classique. L'observation en RPE. du seul signal du radical anion  $TCNE^\ominus$  s'explique par l'instabilité du couple **12** [13]. Le radical observé proviendrait d'une réaction équilibrée de transfert d'électron entre le contre-anion  $HTCNE^\ominus$  du sel de vinylimmonium **13** et le TCNE [11].

Les réactions décrites dans ce mémoire sont, à notre connaissance, les premiers exemples de la réactivité de l'atome de carbone  $\gamma$  des énamines. Ceci semble généralisable à d'autres énamines alicycliques d'après des essais effectués sur des énamines dérivées de l'indanone-1 et de la cyclopentanone. Ces réactions présentent une certaine analogie avec celles des dihydro-1,4-pyridines et du TCNE [15].

Nous remercions MM. H. Strub et A. Merlin pour l'enregistrement de spectres  $^{13}C$ -RMN. et RPE.

### Partie expérimentale

Les points de fusion ont été déterminés en tube capillaire sur un appareil Mettler FP5. Les spectres VIS./UV. ont été déterminés sur un appareil Varian Techtron 635D, avec indication des  $\lambda_{max}$  en nm ( $\epsilon$ ). Les spectres IR. ont été enregistrés sur un appareil Beckmann IR 12 (produits solides dispersés dans KBr, valeurs en  $cm^{-1}$  suivies des sigles *s*, *m* et *w* pour les intensités fortes, moyennes et faibles. Les attributions des bandes  $NH_2$  ont été vérifiées sur des produits partiellement deutériés par mesure du rapport  $\nu H/\nu D$  [16]. Les spectres  $^1H$ -RMN. ont été mesurés sur un appareil Varian A60A (temp.  $37^\circ$ , déplacement chimique en ppm par rapport à la référence interne tétraméthylsilane, sigles adoptés: *s*=singulet, *d*=doublet, *t*=triplet, *q*=quadruplet, *m*=multiplet). Les spectres  $^{13}C$ -RMN. ont été enregistrés sur des appareils Varian XL 100/15 ou Bruker WP 80 opérant par transformée de Fourier à 25,2 et 20,1 MHz. La multiplicité des signaux apparaît par découplage partiel. Les spectres RPE. ont été enregistrés sur un appareil Thomson THN 250-02 pouvant opérer à température variable. Les microanalyses ont été exécutées par le Service Central de Microanalyse du CNRS., division de Strasbourg, et ont fourni des résultats divergeant au maximum de  $\pm 0,3\%$  de la valeur calculée pour les formules brutes correspondantes.

Les énamines **4** ont été préparées par entraînement azéotropique selon Opitz [17].

*Amino-1-tricyano-2,3,3-morpholino-7-tétrahydro-3a,-4,5,6-indène (5a)*. Une solution de morpholino-cyclohexène **4a** (1,67 g, 0,01 mol) dans du toluène (20 ml) est ajoutée à température ambiante à une solution de TCNE (1,28 g, 0,01 mol) dans du toluène (50 ml). Après 24 h, le mélange réactionnel est filtré et le solide lavé à l'éther. On obtient le dérivé **5a** (2,21 g, 75%) incolore, recristallisé dans l'acétone (1,73 g, 59%). F.:  $207^\circ$ . - UV. (EtOH): 316 (15000). - IR. (KBr): 3350, 3275 et 3210 $m$  ( $NH_2$ ); 2195 $s$  (CN); 1660 $m$  (C=); 1630 $m$  ( $NH_2$ ); 1120 $m$  (C-O-C). -  $^1H$ -RMN. (DMSO): 1,2 à 2,5 (massif, 6 H, 3  $CH_2$ ); 2,8 (massif, 4 H, 2  $N-CH_2$ ); 3,3 (massif, 1 H, CH); 3,7 (massif, 4 H, 2 O- $CH_2$ ); 7,6 (*s*, 2 H, échangeables,  $NH_2$ ).

Analyse:  $C_{16}H_{17}N_5O$

*Amino-1-tricyano-2,3,3-pipéridino-7-tétrahydro-3a,4,5,6-indène (5b)*. On opère comme pour la formation du dérivé **5a** en utilisant le pipéridino-cyclohexène **4b** (1,65 g, 0,01 mol). Après recristallisation dans l'acétone, on obtient **5b** incolore (1,73 g, 59%). F.:  $189^\circ$ . - UV. (EtOH): 318 (13700). - IR. (KBr): 3350 $m$  ( $NH_2$ ); 2190 $s$  (CN) 1655 $m$  (C=C); 1620 $s$  ( $NH_2$ ). -  $^1H$ -RMN. (DMSO): 1,2 à 2,5 (massif, 12 H, 6  $CH_2$ ); 2,7 (*s*, large, 4 H, 2  $N-CH_2$ ); 3,3 (*m*, 1 H, CH); 7,7 (*s*, 2 H, échangeables,  $NH_2$ ).

Analyse  $C_{17}H_{19}N_5$

*Isolement et étude de l'intermédiaire dipolaire 11.* On utilise les proportions énoncées ci-dessus, mais on travaille à  $-30^\circ$  sous azote et dans de l'acétonitrile. Au bout d'1 h, l'adduit dipolaire **11** précipite quantitativement. Il est filtré et lavé avec un peu d'acétonitrile froid ( $-30^\circ$ ). - IR. (KBr): 2980 $m$ ; 2200 $w$ ; 2180 $s$ ; 2120 $s$ ; 2090 $w$ ; 1640 $m$ . Le spectre  $^1\text{H-RMN}$ . ne peut être enregistré que dans du diméthylsulfoxyde- $d_6$ ; dans ces conditions, l'évolution du dipôle est très rapide. En spectroscopie VIS./UV. (acétonitrile,  $-20^\circ$ ) on remarque déjà la présence des 12 bandes caractéristiques du radical anion TCNE $^\ominus$ . A cette température, le système évolue très lentement. Par contre, à  $17^\circ$ , les bandes du radical anion deviennent de plus en plus importantes: 466 (55); 458 (82); 446 (111); 434 (132); 425 (153); 417 (167); 407 (164); 397 (164); 391 (156); 382 (144); 374 (130); 367 (117). L'échantillon solide **11** est l'objet d'un signal RPE. important:  $g=2,0027$ . La mise en solution dans du tétrahydrofurane permet d'observer la structure hyperfine du radical anion TCNE $^\ominus$ : 9 raies présentant un couplage de 1,6 G et d'intensités relatives: 1/4/10/16/19/16/10/4/1, et deux raies satellites dues aux atomes de carbone  $^{13}\text{C}$  des groupes nitriles.

*Amino-1-dicyano-2,3-méthoxycarbonimidoyl-3-morpholino-7-tétrahydro-3a,4,5,6-indène (6a).* On mélange le dérivé **5a** (2,95 g, 0,01 mol) avec le méthylate de sodium (2,20 g, 0,04 mol) dans du méthanol sec. (50 ml). Le mélange réactionnel est filtré au bout de 12 h, le solide lavé avec un peu de méthanol froid puis de l'éther (2,2 g, 66%). Après recristallisation dans le méthanol on obtient **6a** (1,9 g, 56%) incolore. F.:  $214^\circ$ . - UV. (EtOH): 314 (15400). - IR. (KBr): 3300 $s$  et 3170 $m$  (NH $_2$ , NH); 2860 (CH $_3$ ); 2195 $s$  (CN); 1670 $s$  (C=C); 1640 $s$  (NH $_2$ ); 1110 et 1120 $s$  (C-O-C). -  $^1\text{H-RMN}$ . (DMSO): 1,8 à 2,5 (massif, 6 H, 3 CH $_2$ ); 2,7 ( $m$ , 4 H, 2 N-CH $_2$ ); 3,2 ( $m$ , 1 H, CH); 3,7 ( $m$ , 4 H, 2 O-CH $_2$ ); 3,8 ( $s$ , 3 H, OCH $_3$ ); 7,4 ( $s$ , 2 H échangeables, NH $_2$ ); 7,8 ( $s$ , 1 H échangeable, NH). -  $^{13}\text{C-RMN}$ . (DMSO) même numérotation que **5**, (Tableau): 164,4 ( $s$ , C=NH); 161,1 ( $s$ , C(1)); 151,2 ( $s$ , C(8)); 120,1 ( $s$ , C(9)); 119,6 ( $s$ , C(10)); 117,2 ( $s$ , C(11)); 88,6 ( $s$ , C(3)); 72,4 ( $s$ , C(2)); 66,1 ( $t$ , N-CH $_2$ ); 54,0 ( $q$ , O-CH $_3$ ); 50,6 ( $t$ , O-CH $_2$ ); 49,6 ( $d$ , C(4)); 23,8 ( $t$ , C(7)); 22,9 ( $t$ , C(6)); 20,8 ( $t$ , C(5)).

Analyse C $_{17}$ H $_{21}$ N $_5$ O $_2$

*Amino-1-dicyano-2,3-méthoxycarbonimidoyl-3-pipéridino-7-tétrahydro-3a,4,5,6-indène (6b).* On opère comme pour la formation de **6a**, en utilisant le dérivé **5b** (2,93 g, 0,01 mol). Après recristallisation dans le méthanol on obtient **6b** (1,20 g, 54%). F.:  $170^\circ$ . - UV. (EtOH): 313 (14000); 230 (6600). - IR. (KBr): 3332 et 3125 $m$  (NH, NH $_2$ ); 2860 (CH $_3$ ); 2200 $s$  (CN); 1664 $s$  (C=C); 1630 $m$  (NH $_2$ ). -  $^1\text{H-RMN}$ . (DMSO): 1,5 à 2,4 (massif, 12 H, 6 CH $_2$ ); 2,7 (massif, 4 H, 2 N-CH $_2$ ); 3,2 ( $m$ , 1 H, CH); 3,7 ( $s$ , 3 H, OCH $_3$ ); 7,5 ( $s$ , 2 H échangeables, NH $_2$ ); 7,7 ( $s$ , 1 H, échangeable, NH).

Analyse C $_{18}$ H $_{23}$ N $_5$ O

*Amino-1-tricyano-2,3,3-hexahydro-3a,4,5,6,7,7a-indénone-7 (7) ou tautomères.* Le dérivé **5** (3,0 g, 0,01 mol) est additionné d'acide chlorhydrique 0,2N (100 ml, 0,02 éq.). Le mélange réactionnel est filtré au bout de deux jours et le précipité est recristallisé dans le méthanol (1,45 g, 64%). F. =  $191^\circ$ . - UV. (EtOH): 309 (18000). - IR. (KBr): 3480 et 3370 $s$  (NH $_2$ ); 3200 $s$  large (OH ou NH $_2$ ); 2195 $s$  (CN); 1690 $s$ ; 1640. -  $^1\text{H-RMN}$ . (CDCl $_3$ /DMSO 4:1): 1,2 à 2,5 (massif, 6 H, 3 CH $_2$ ); 3,3 ( $m$ , 1 H, CH); 6,8 et 10,4 (2 $s$ , échangeables, intégration inférieure à 2 H et 1 H, NH $_2$  et OH). -  $^{13}\text{C-RMN}$ . (DMSO) (numérotation, voir Tableau). Forme cétonique A minoritaire: 205,0 ( $s$ , C(8)); 163,5 ( $s$ , C(1)); 116,8 ( $s$ , C(10)); 115,4 ( $s$ , C(12)); 114,5 ( $s$ , C(11)); 64,9 ( $s$ , C(2)); 54,8 ( $d$ , C(9)); 47,1 ( $d$ , C(4)); 42,4 ( $s$ , C(3)); 39,2 ( $t$ , C(7)); 23,82 et 21,27 ( $t$ , C(5) et C(6)). Forme énolique B majoritaire: 161,4 ( $s$ , C(1)); 157,8 ( $s$ , C(8)); 116,8 ( $s$ , C(10)); 115,4 ( $s$ , C(12)); 114,5 ( $s$ , C(11)); 102,1 ( $s$ , C(9)); 64,9 ( $s$ , C(2)); 47,1 ( $d$ , C(4)); 42,4 ( $s$ , C(3)); 27,7 ( $t$ , C(7)); 24,6 et 20,6 ( $t$ , C(5) et C(6)). Couplages:  $^3J$  (H-C(4), C(12)) = 8 Hz;  $^3J$  (H-C(4), C(11)) = 6 Hz.

Analyse C $_{12}$ H $_{10}$ N $_4$ O

*Amino-1-dicyano-2,3-méthoxycarbonyl-3-hexahydro-3a,4,5,6,7,7a-indénone-7 (9) ou tautomères.* On opère dans les mêmes conditions que ci-dessus. Après recristallisation dans le méthanol, on obtient **9** (1,04 g, 40%) incolore. F.  $78^\circ$ . - UV. (EtOH): 311 (11820); 261 (6350). - IR. (KBr): 3440 et 3360 $s$  (NH $_2$ ); 2200 $m$  (CN); 1750 $s$  (C=O ester); 1660 $s$ ; 1250 $s$  (C-O ester). -  $^1\text{H-RMN}$ . (CDCl $_3$ ). 1,0 à 2,5 (massif, 6 H, 3 CH $_2$ ); 3,4 ( $m$ , 1 H, H-C(4)); 3,8 ( $s$ , 3 H, OCH $_3$ ); 5,8 et 7,2 (2 $s$ , échangeables, intégration inférieure à 2 H et 1 H, NH $_2$ , OH).

Analyse C $_{13}$ H $_{13}$ N $_3$ O $_3$

*Tricyano-2,3,3-hexahydroindanedione-1,7 (8) ou tautomères.* On utilise les mêmes quantités que lors de la synthèse de l'aminocétone **7**, mais on opère à 80° pendant 48 h. La dicétone **8** précipite au refroidissement. Après filtration elle est recristallisée dans le méthanol (1,45 g, 64%). F. = 172°. - UV. (EtOH): 294 nm (8130). - IR. (KBr): 3330 $m$  (OH); 2250 $w$  (CN); 1705 $s$  (C=O); 1620 $s$ , 1205 $s$ . - <sup>1</sup>H-RMN. (CDCl<sub>3</sub>/acétone-d<sub>6</sub> 1:1): 1,4 à 2,6 (massif, 6 H, 3 CH<sub>2</sub>); 3,5 ( $m$ , 1 H, C(4)-H); 5,2 ( $s$  large, intégration inférieure à 1 H (0,6 H), OH); 10,5 ( $s$ , large, 1H échangeable, OH). Le spectre de <sup>1</sup>H-RMN. enregistré dans du diméthylsulfoxyde-d<sub>6</sub> ne présente plus qu'un seul pic large de protons échangeables à 9,1 ppm correspondant à environ 1,6 H. - <sup>13</sup>C-RMN. (acétone-d<sub>6</sub>) (numérotation selon le *Tableau*): 186,29 ( $s$ , C(1)); 175,73 ( $s$ , C(8)); 112,78; 112,60; 111,78 (3 $s$ , CN); 103,76 ( $s$ , C(9)); 48,46 ( $d$ , C(2)); 44,27 ( $d$ , C(4)); 42,27 ( $s$ , C(3)); 27,88 ( $t$ , C(7)); 25,05 et 20,32 (2 $t$ , C(5) et C(6)).

Analyse C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

*Dicyano-2,3-méthoxycarbonyl-3-hexahydroindanedione-1,7 (10) ou tautomères.* On utilise les mêmes quantités que lors de la synthèse de l'aminocétone **9**, mais on opère à 80° pendant 48 h. La dicétone **10** précipite au refroidissement. Après filtration et recristallisation dans le méthanol on obtient **10** (1,6 g, 63%). F.: 131°. - UV. (EtOH): 281 (10400). - IR. (KBr): 3480-3400 et 3280 $w$  (OH); 2270 et 2200 $w$  (CN); 1754 $s$  (C=O ester); 1710 $s$  (C=O); 1625 $s$ ; 1240 et 1215 $s$  et 1115 $m$ . Des spectres IR. enregistrés en solution diluée ou concentrée dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ne permettent pas d'observer une variation dans la position des bandes. - <sup>1</sup>H-RMN. (CDCl<sub>3</sub>/DMSO 10:1): 0,8 à 2,5 (massif, 6 H); 3,5 ( $m$ , 1 H, H-C(4)); 3,9 ( $s$ , 3 H, OCH<sub>3</sub>); 4,4 ( $s$ , échangeable, intégration inférieure à 1 H (0,6 H) OH); 8,5 ( $s$ , large, 1 H échangeable, OH). - <sup>13</sup>C-RMN. (acétone-d<sub>6</sub>) (numérotation selon le *Tableau*): 190,5 ( $s$ , C(1)); 173,0 ( $s$ , C=O ester); 165,6 ( $s$ , C(8)); 117,0 ( $s$ , C(10)); 114,3 ( $s$ , C(11) ou C(12)); 105,1 ( $s$ , C(9)); 54,5 ( $q$ , CH<sub>3</sub>-O); 47,3 ( $d$ , disparaît par addition de D<sub>2</sub>O, C(2)); 46,4 ( $s$ , C(3)); 45,4 ( $d$ , C(4)); 28,1 ( $t$ , C(7)); 25,3 et 21,5 (2 $t$ , C(5) et C(6)). Signaux supplémentaires pouvant être attribués à une forme diénolique: 166,2 ( $s$ , C(8)); 106,0 ( $s$ , C(9)); 52,7 ( $s$ , C(2)); 25,7 et 22,65 (2 $t$ , C(5) et C(6)).

Analyse: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. K. Williams, D. W. Wiley & B. C. Mc Kusick, J. Amer. chem. Soc. *84*, 2210 (1962).
- [2] R. Huisgen, R. Schug & G. Steiner, Bull. Soc. chim. France *1976*, 1813.
- [3] R. Gompper, Angew. Chem. *81*, 348 (1969).
- [4] B. C. Mc Kusick, R. E. Heckert, T. L. Cairns, D. D. Coffman & H. F. Mower, J. Amer. chem. Soc. *80*, 2806 (1958).
- [5] C. Hubschwerlen, J. P. Fleury & H. Fritz, Helv. *60*, 1312 (1977).
- [6] E. C. Taylor & A. Mc Killop, 'The Chemistry of cyclic enamionitriles and *o*-aminonitriles' E. C. Taylor, Interscience publishers, New-York, Londres, Sydney, Toronto 1970 p. 4.
- [7] H. K. Ladner, J. J. Led & D. M. Grant, J. magn. Res. *20*, 530 (1975).
- [8] L. J. Bellamy, 'The infra-red spectra of complex molecules' 2e éd., J. Wiley and Sons Inc. New-York 1958 p. 142.
- [9] I. A. Kaye & R. S. Matthews, J. org. Chemistry *28*, 325 (1963).
- [10] R. Gompper, W. Elser & H. J. Müller, Angew. Chem. *79*, 473 (1967).
- [11] O. W. Webster, W. Mahler & R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. *84*, 3678 (1962).
- [12] J. Gendell, J. H. Fred & G. K. Fraenkel, J. chem. Physics *41*, 949 (1964).
- [13] E. M. Kosower, Progr. phys. org. Chemistry *3*, 81 (1965).
- [14] H. Stetter, I. Krüger-Hansen & M. Rizk, Chem. Ber. *94*, 2702 (1961).
- [15] K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel & H. K. Thieme, Angew. Chem. *88*, 311 (1976).
- [16] S. Pinchas & I. Lulicht 'Infra-red spectra of labelled compounds' Academic Press. Londres-New-York 1971.
- [17] G. Opitz, H. Hellman & H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. *623*, 112 (1959).