

## Aminomercuration X - Synthèse D'Hétérocycliques Monospiranniques par Aminomercuration Intramoléculaire

H. Hodjat, A. Lattes (1), J. P. Laval, J. Moulines\*, et J. J. Périé

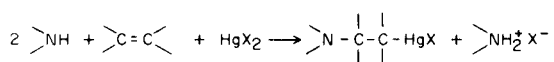
Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, U. E. R. de Chimie Organique,  
Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, (31) Toulouse

\*Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, (33) Talence

Reçu le 8, Juin 1972

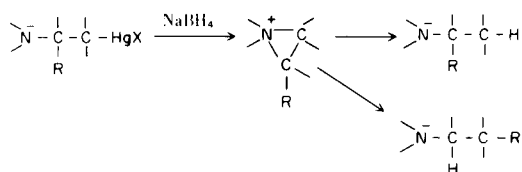
Dans le cours général de recherches relatives à l'hétérocyclisation de systèmes éthyléniques par aminomercuration, nous développons ici un exemple d'extension de cette réaction: la formation d'hétérocycles monospiranniques.

Le travail présenté est une des voies d'application de la réaction d'aminomercuration que nous avons proposée en 1966 (2). Cette réaction d'alkylation d'amines (ou



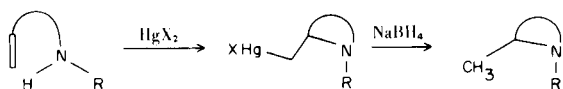
d'amination de doubles liaisons) met à profit l'activation par les sels mercuriques des doubles liaisons qui sont alors susceptibles d'attaque, dans une deuxième étape, par différents nucléophiles. Les caractéristiques de cette réaction ainsi que celles de la démercuration ont été déterminées (3,4).

En particulier pour la démercuration, le passage par un cation aminé cyclique a été mis en évidence par les techniques de deutériation. La structure  $\sigma$  des mercuriques intermédiaires a par ailleurs été établie par l'étude en RMN des couplages mercure-proton dans ces composés.



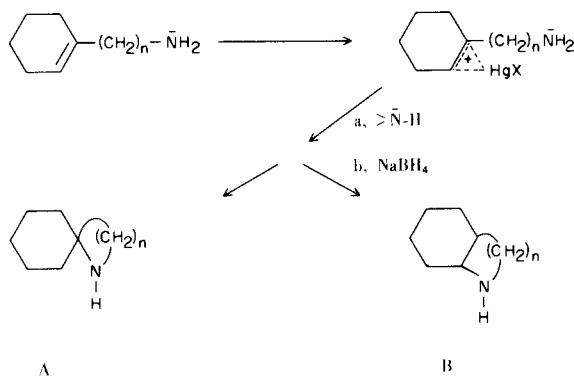
### I- Principe.

La même réaction d'aminomercuration appliquée à un substrat comportant à la fois un système éthylénique et le groupement amino, permet de réaliser une hétérocyclisation, le produit intermédiaire pouvant être aisément démercuré. Les précédents développements que



nous avons donnés à cette réaction, ont montré qu'elle était générale, stéréospécifique dans la première étape et susceptible de conduire à divers types d'hétérocycles avec des rendements très satisfaisants variant de 50 à 95% (5a,b,c).

Le travail présenté ici, rend compte des applications de ce type d'hétérocyclisation à des substrats comportant une double liaison endocyclique. Dans ce cas, suivant le sens de l'attaque du mercurinium intermédiaire par l'atome d'azote, on pourra obtenir deux types d'hétérocycles A et B.

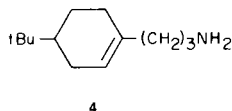


La réaction susceptible de donner des résultats différents suivant la longueur de la chaîne aliphatique a été étudiée pour  $n = 2, 3, 4$  (amines **1, 2, 3**). A partir de ces modèles nous nous sommes attachés à déterminer les deux points suivants:

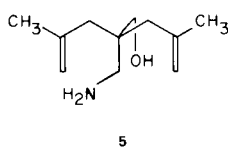
- possibilités de cyclisation suivant A ou B
- sélectivité de la réaction

Il faut remarquer que la cyclisation des amines **1, 2, 3** ne doit donner lieu, si elle s'effectue suivant "A", à aucune diastéréoisomérie. Il n'est en plus de même

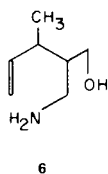
lorsqu'un substituant est introduit dans le cycle cyclohexénique, l'azote pouvant alors se placer soit en *cis*, soit en *trans* par rapport à ce substituant. Ce cas est envisagé avec l'amine **4**:



Par ailleurs il nous a paru intéressant de réaliser un autre type d'hétérocyclisation sur le modèle **5** comportant deux doubles liaisons et deux nucléophiles susceptibles de réagir par voie intramoléculaire sur les mercuriniums intermédiaires.



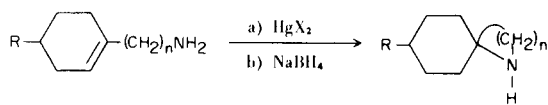
Auparavant, dans le but de comparer les réactivités des deux nucléophiles placés dans deux positions équivalentes par rapport à une double liaison unique, nous avons étudié l'hétérocyclisation de **6**.



## II - Résultats et Interprétation.

### 1) - Hétérocyclisation de **2**, **3**, **4**.

La cyclisation de ces produits est sélective et donne exclusivement l'hétérocycle de type "A", c'est-à-dire à jonction spirannique.



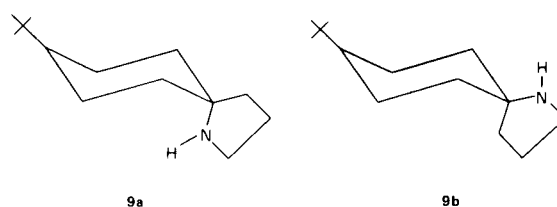
Amine	R	n	Rendement en produit cyclisé (dist.)	
<b>2</b>	H	3	40%	<b>7</b>
<b>3</b>	H	4	48%	<b>8</b>
<b>4</b>	<i>t</i> -Bu	3	58%	<b>9</b>

Dans le cas de **2**, le produit obtenu est l'aza-1 spiro[4.5]-décane (**7**); ce produit est identifié par comparaison de ses constantes physiques à celles du même produit décrit dans la littérature (6). De plus, les caractéristiques spectrales du produit que nous obtenons sont en accord avec la structure spirannique et ne peuvent correspondre

à celles de la décahydroquinoléine qui résulterait d'une hétérocyclisation du type B.

La cyclisation de **3**, donne également un hétérocycle de type A dont la structure est établie par spectroscopie de RMN et de masse; elle est par ailleurs incompatible avec la structure que donnerait l'hétérocyclisation suivant B. Ce deuxième type d'hétérocyclisation conduirait à un cycle azoté à 7 chaînons dont nous n'avons aucun exemple dans les hétérocyclisations précédentes réalisées par cette voie.

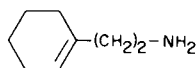
La cyclisation de l'amine **4** conduit à un mélange de deux hétérocycles stéréoisomères **9a** et **9b** dont l'existence est révélée par CPV. L'analyse complète du spectre de RMN permet à la fois d'établir leur structure spirannique et de confirmer leur présence puisqu'en effet on observe deux triplets distincts pour le méthylène situé en  $\alpha$  de l'azote ainsi que deux singulets pour le *tert*-butyle. L'intégration de ces derniers signaux donne les pourcentages suivants: 63% et 37%.



Il a été constaté (7,8,9) que les cyclohexylamines ayant l'azote axial, ont, en CPV, le temps de rétention le plus court. Comme le stéréoisomère prépondérant dans le mélange est élué le plus vite, il doit par conséquent correspondre à la formule **9a** (*tert*-Bu *éq.*, C-N *ax*). Cette attribution est par ailleurs en accord avec les résultats obtenus par PASTO (10), dans l'étude de l'oxymercuration de cyclohexènes substitués, réaction qui conduit préférentiellement aux cyclohexanols à groupement OH axial; d'après Pasto, ce résultat est lié à une structure *trans* du mercurinium intermédiaire, privilégiée en raison de son ouverture *trans* diaxiale préférentielle lors de l'attaque du nucléophile. Les résultats que nous avons obtenus pour notre part, sur la stéréochimie de l'aminomercuration qui est un processus *trans* (5c), nous semblent également justifier ce rapprochement.

Nous avons tenté également de vérifier cette attribution en étudiant en RMN les déplacements des signaux CH<sub>3</sub> par protonation de l'amine, suivant la technique préconisée par Welvart (8). Les observations que nous avons faites par cette méthode conduiraient aux résultats inverses de ceux que nous venons d'indiquer. Nous pensons que dans ce cas, comme l'a déjà souligné Welvart, on ne peut appliquer cette technique en raison de l'anisotropie exercée par le groupe fixé sur le carbone 1.

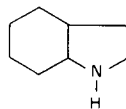
### 2) - Hétérocyclisation de **1**.



Par analogie avec les résultats précédents, on pouvait envisager la formation de la spiro-azétidine:



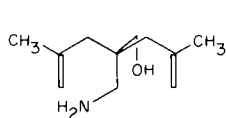
En fait nous avons obtenu avec un rendement de 30%, l'octahydroindole **10** provenant de l'hétérocyclisation suivant B.



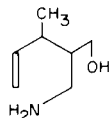
10

Etant donnée la tension qui résulterait de la fermeture du cycle sur le carbone éthylénique 1, il est normal que ce processus soit défavorisé au profit de l'attaque en 2. Notons comme précédemment la totale sélectivité de la réaction qui donne uniquement **10**.

### 3) - Hétérocyclisation des aminoalcools éthyléniques **5** et **6**.



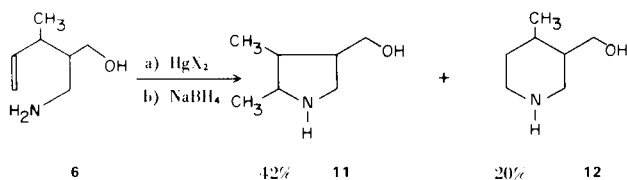
5



6

Un autre type de cyclisation à jonction spirannique est réalisable à partir de **5**, les deux nucléophiles -O- et -N- pouvant réagir sur les deux mercuriniums formés à partir des deux doubles liaisons (amino et oxymercuration intramoléculaires).

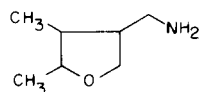
Préalablement, l'étude des produits de cyclisation de **6** a permis de fixer les réactivités relatives des atomes d'azote et d'oxygène, vis à vis d'un même mercurinium; on obtient la réaction suivante:



6

42% 11

20% 12

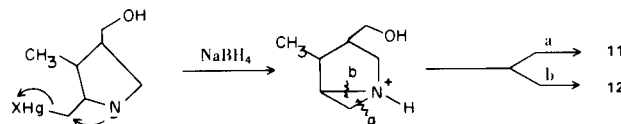


38%

13

Les proportions thermodynamiques des produits d'aminomercuration (62%) supérieures à celles d'oxymercuration

(38%) traduisent bien la prédominance de l'aminomercuration intramoléculaire par rapport à l'oxymercuration (**11**). Comme nous l'avons précédemment montré, la formation du produit **12**, est liée au mécanisme de coupure de la liaison carbone mercure dans le mercurique intermédiaire, coupure assistée par l'azote et conduisant à l'aziridinium dont on observe les deux produits d'ouverture:

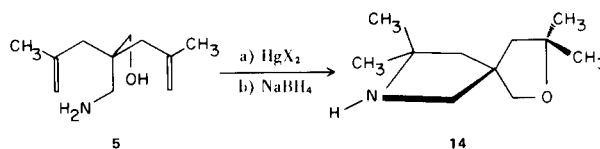


De tels aziridiniums bicycliques sont connus, et ont été isolés sous forme de sels à anions peu nucléophiles (**12**).

### Hétérocyclisation de **5**.

La cyclisation de **5** par la même méthode conduit également à un hétérocycle spirannique avec un rendement très satisfaisant (80%). En effet le traitement de ce composé par un sel mercurique (en quantité double, en raison de la présence des deux doubles liaisons) conduit aisément à l'oxa-1, aza-7 tétraméthyl-2,2,8,8-spiro[4.4]nonane dont la structure est établie sans ambiguïté par RMN et IR. La réaction suivie par test à la soude (permettant de doser le sel mercurique n'ayant pas réagi, sous forme d'hydroxyde) est relativement rapide (15 min.); ce résultat est normal pour l'une des deux cyclisations (attaque du groupement amino sur un premier mercurinium), mais inhabituel pour la 2<sup>o</sup>: l'hétérocyclisation des alcools éthyléniques nécessitant en général, dans des conditions identiques, des temps de réaction de l'ordre de plusieurs heures. Dans ce cas particulier il est probable que la première cyclisation étant réalisée, les deux groupements restant - groupement hydroxyle et deuxième mercurinium - se trouvent dans une position conformationnelle favorable à la 2<sup>o</sup> attaque.

Par ailleurs, la réaction ne conduit dans ce cas qu'à un seul hétérocycle, l'isomérisation par aziridinium n'ayant pas lieu, probablement en raison de l'état de tension qu'il aurait dans ce cas. Les quelques exemples que nous



5

14

venons de décrire montrent le profit que l'on peut tirer de l'aminomercuration intramoléculaire comme méthode d'hétérocyclisation; nous montrons ici que cette méthode simple permet aussi d'accéder de façon sélective à des hétérocyces spiranniques. Par ailleurs, nous indiquons une autre voie d'accès aux jonctions spiranniques par oxy et aminomercuration simultanée de systèmes diéniques,

ainsi qu'une voie de synthèse d'hétérocycles fonctionnalisés.

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### I. Synthèse des composés éthyléniques.

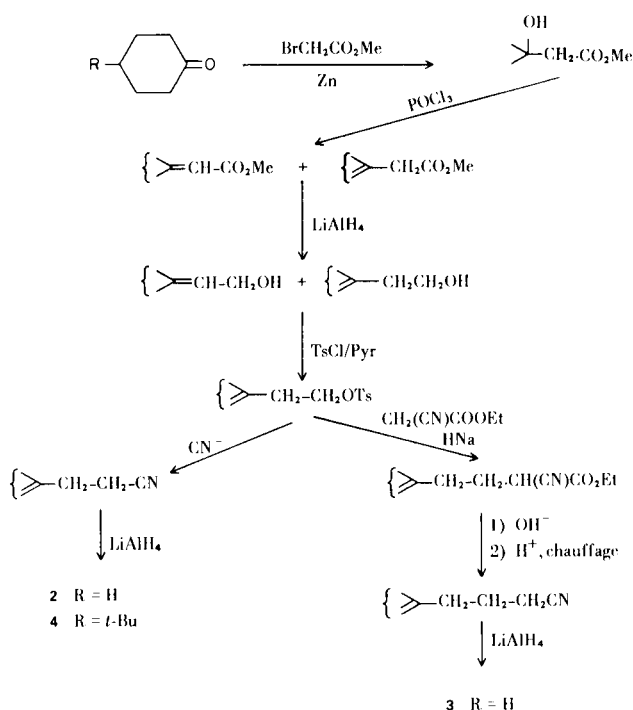
##### (Cyclohexène-1 yl)-2 éthylamine (**1**).

Ce composé a été préparé suivant une méthode précédemment décrite (13).

(Cyclohexène-1 yl)-3 propylamine (**2**); (Cyclohexène-1 yl)-4 butylamine (**3**); (*tert*-Butyl-4 cyclohexène-1 yl)-3 propylamine (**4**).

Les différentes étapes de la synthèse de ces trois amines sont représentées dans le tableau ci-dessous.

TABEAU I



Il faut noter que le tosylate, intermédiaire-clé de la synthèse, est obtenu exempt de l'autre isomère, comme le montre son spectre de RMN. Joris, von Scheleyer et Gleiter (14) avaient déjà fait la même observation avec R = *t*-Bu.

Toutes ces amines, très sensibles à la carbonatation, sont distillées et conservées sous argon.

Amine **2** Eb<sub>25</sub> 105-106° Litt. (15) Eb<sub>20</sub> 103-104°

Amine **3** Eb<sub>0,4</sub> 71-73°

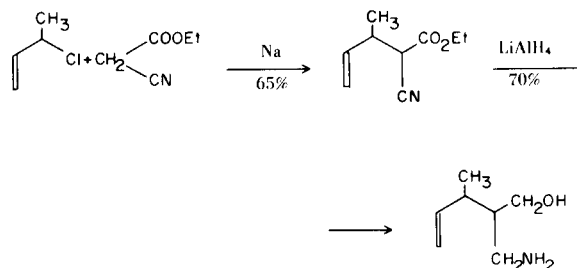
Amine **4** Eb<sub>0,1</sub> 80-83°

Leurs spectres de RMN présentent:

- vers ~ 1 ppm un singulet (intensité 2H) disparaissant par échange à l'eau lourde et correspondant au groupe amino
- vers ~ 2,6 ppm un triplet mal résolu (intensité 2H) correspondant au groupe méthylène en α du groupe amino
- vers ~ 5,4 ppm un multiplet (intensité 1H) correspondant au proton oléfinique.

##### Aminométhyl-2 méthyl-3 pentène-4 ol-1 (**6**).

La synthèse de ce produit est réalisée suivant la séquence suivante, qui utilise des analogies avec des synthèses maloniques similaires (16).



Les caractéristiques de l'aminoalcool ainsi obtenues sont les suivantes:

$$\text{Eb}_4 = 112^\circ \quad n_D^{25} = 1,4739$$

$$\text{IR: } \nu \text{ C=C: } 1640 \text{ cm}^{-1}$$

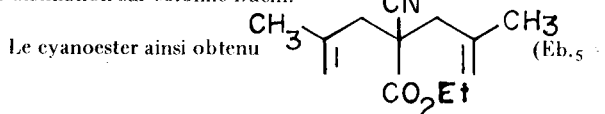
$$\nu \text{ OH et } \nu \text{ NH}_2: 3640, 3570 \text{ cm}^{-1}$$

(en solution M/400 dans CCl<sub>4</sub>, 3400, 3370 cm<sup>-1</sup> cuves de 3 cm)

RMN: conforme

##### Amino méthyl-4 hydroxyméthyl-4 diméthyl-2,6 heptadiène-1 (**5**).

Ce composé est obtenu comme produit secondaire de la réaction précédente, réalisée avec le méthyl-2 chloro-3 propène-1. Les deux produits (de mono et de dicondensation) sont séparés par distillation sur colonne Buchi.



112°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4580) est ensuite transformé en aminoalcool **5** par action de LiAlH<sub>4</sub> dans l'éther (Rdt: 70%). Les caractéristiques de **5** sont les suivantes: n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,493g.

IR: pur, entre lames: ν C=C: 1642 cm<sup>-1</sup> en solution M/4000 dans CCl<sub>4</sub>, en cuves de 2 cm:

$$\nu \text{ NH}_2 = 3400 \text{ cm}^{-1} \quad \nu \text{ OH} = 3640 \text{ cm}^{-1}$$

$$3360 \text{ cm}^{-1} \quad 3320 \text{ cm}^{-1}$$

RMN: (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, réf. TMS)

1 massif centré à 1,7 ppm (I = 6H): 2 méthyl

1 massif centré à 2,0 ppm (I = 4H): 2 CH<sub>2</sub>

1 massif centré à 2,4 ppm (I = 3H) qui disparaît par action de D<sub>2</sub>O: NH<sub>2</sub> et OH

1 massif entre 2,7 et 3,4 ppm (I = 4H): 2 CH<sub>2</sub> en α de l'azote et de l'oxygène

1 massif à 4,8 ppm (I = 4H): protons oléfiniques.

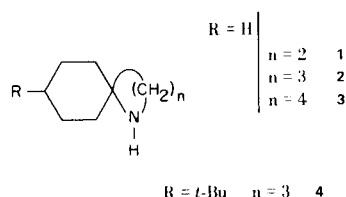
#### II - Hétérocyclisations:

##### a) - Hétérocyclisations de **1**, **2**, **3**, et **4**.

La méthode employée est identique pour ces différents produits.

Ex: hétérocyclisation de **4**.

On ajoute en 10 minutes, 6.10<sup>-2</sup> mole de (*tert*ibutyl-4 cyclohexène-1 yl)-3 propylamine à 6.10<sup>-2</sup> mole d'acétate mercurique (19,1 g) dissous dans 20 ml d'un mélange 1/1 eau-THF. La coloration jaune (due à l'hydrolyse partielle de l'acétate mercurique) disparaît après 10 minutes d'agitation à la température ambiante. La réduction, réalisée par addition de 1,65 g de NaBH<sub>4</sub> dissous dans 30 ml de NaOH 2,5 M, libère 14 g de



mercure métallique (100%). Le produit d'extraction à l'éther est distillé après séchage sur soude. On sépare 5,8 g (56%) d'un produit passant à 109° sous 6 mm. Un second produit plus lourd distille à 230° sous 6 mm (1,75 g) et cristallise peu après la distillation (F° C = 110, éther de pétrole). Le tertio-butyl-4-aza-1 spiro[4.5]décane obtenu a les caractéristiques suivantes

Eb<sub>6</sub> = 109°      IR = ν NH: 3290 cm<sup>-1</sup>

RMN: conforme, les proportions des deux diastéréoisomères sont déterminées sur les signaux CH<sub>3</sub>, après étalement: le dosage est contrôlé par l'intégration de deux triplets correspondants au CH<sub>2</sub> en α de l'azote dans les deux isomères.

Analyse: C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>N % Calc.: C, 79,93; H, 12,90; N, 7,17.  
Tr.: C, 78,72; H, 12,78; N, 7,20.

La méthode est identique pour les autres produits: nous n'indiquons que les caractéristiques physiques des produits de cyclisation.

#### Hétérocyclisation de **1** en octahydroindole:

Rdt. de la réduction (par rapport au mercure): 87%. La distillation du produit d'extraction à l'éther (Eb<sub>4</sub>: 77-110°) donne un mélange d'amine éthylénique de départ et de produit de cyclisation, séparés par chromatographie gazeuse préparative. (colonne SE 30, 20%, température 150°, débit de gaz vecteur: 120 ml/minute)

IR: ν NH = 3320 cm<sup>-1</sup>

n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,486<sub>4</sub> (litt. (17): n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,489<sub>2</sub>)

picrate: F° C = 137 (Litt. (17): F° C = 137)

RMN: conforme

Analyse: C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N % Calc.: C, 76,80; H, 12,0; N, 11,20.

Tr.: C, 76,85; H, 12,35; N, 11,88.

Le rendement de la cyclisation (30%) est déterminé par dosage chromatographique avec étalonnage, après séparation des produits.

#### Hétérocyclisation de **2**

Rdt. de la démercuration: 70%. Le produit de distillation (Eb<sub>1,3</sub>: 95-100°) contenant amine éthylénique et produit de cyclisation est purifié comme précédemment par chromatographie gazeuse préparative. Les caractéristiques de l'aza-1 spiro[4.5]-décane obtenu sont les suivantes:

IR: ν NH: 3280 cm<sup>-1</sup>

n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,482<sub>4</sub> (Litt. (6) n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,481<sub>7</sub>)

Eb<sub>1,3</sub> = 85° (Litt. (6) Eb<sub>3,3</sub> = 96°)

RMN: conforme

Analyse: C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N % Calc.: C, 77,63; H, 12,31; N, 10,06.

Tr.: C, 76,58; H, 12,30; N, 10,23.

Le rendement de la cyclisation est déterminé comme précédemment.

#### Hétérocyclisation de **3**

Le temps de réaction (déterminé par disparition du mercure minéral) est de 20 h; Rdt. de la démercuration: 88%. Le produit de cyclisation (aza-1 spiro[5.5]undécane) est isolé par distillation.

Eb<sub>4</sub> = 112°

n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,490<sub>8</sub>

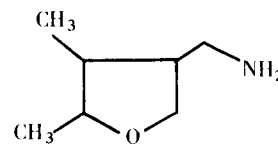
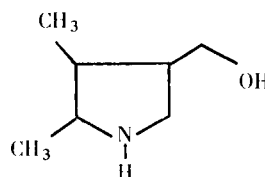
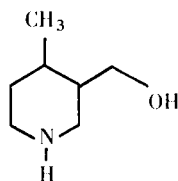
IR: ν NH: 3280 cm<sup>-1</sup>

RMN: conforme

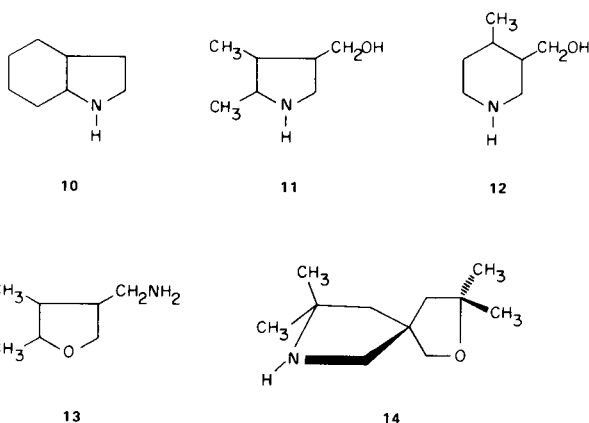
Le rendement en produit de cyclisation est de 48%.

#### Hétérocyclisation de **6**

A 5.10<sup>-2</sup> mole d'acétate mercurique (15,9 g) dissous dans 30 ml d'un mélange 1/1 THF-H<sub>2</sub>O, on ajoute 5.10<sup>-2</sup> mole (6,45 g) d'aminoalcool. Après 15 min. le mercurique intermédiaire commence à se décomposer (dépôt gris); on réduit par NaBH<sub>4</sub> (1,42 g dans 10 ml de NaOH, 2,5 M). Rdt. (Hg) = 98%. Le produit d'extraction à l'éther est distillé après séchage (Eb<sub>4</sub>: 75-91°). Le mélange constitué de trois fractions est séparé par CPV préparative (colonne UCON-POLAR, température 140°, débit de gaz vecteur 100 ml/min). Les trois produits séparés sont les suivants:



% relatif	20%	42%	38%
n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	1,481 <sub>2</sub>	1,471 <sub>2</sub>	1,493 <sub>4</sub>
IR (pur entre lames)	ν NH: 3320 cm <sup>-1</sup> ν OH: 3630 cm <sup>-1</sup>	ν NH: 3320 cm <sup>-1</sup> ν OH: 3365 cm <sup>-1</sup>	ν NH <sub>2</sub> : 3380 cm <sup>-1</sup> 3290 cm <sup>-1</sup>
RMN	spectre conforme; deux doublets méthyle correspondant aux 2 diastéréoisomères	spectre conforme; massif méthyl complexe (intensité 6H) centré à 1,05 ppm	spectre conforme;



Les proportions relatives des différents produits, sont déterminées par dosage chromatographique avec étalonnage, après séparation des produits. Le rendement global de la cyclisation est de 75%.

#### Hétérocyclisation de 5.

Est réalisée suivant la méthode habituelle mais la stoechiométrie est modifiée (0,1 mole d'acétate mercurique dans 60 ml d'un mélange 1/1 THF-H<sub>2</sub>O et 0,05 mole d'aminoalcool); après 3 h d'agitation le pH = 4 est ramené à la valeur 7 par addition de soude, avant réduction par NaBH<sub>4</sub> (2,84 g). Le produit brut d'extraction à l'éther est distillé (Eb.30 = 85°, Rdt = 80%) avant purification par CPV préparative (colonne UCON-POLAR, 5%, température 160°, débit de gaz vecteur, 110 ml/minute).

$$n_D^{25} = 1,3789 \quad \text{IR: } \nu_{\text{NH}} = 3290 \text{ cm}^{-1}$$

RMN: (60 MHz, D<sub>2</sub>O, ref. TMS)

1 doublet (intensité 12H) à 1,1 ppm: protons CH<sub>3</sub>

1 doublet (intensité 4H) à 1,8 ppm: CH<sub>2</sub> en α de C-CH<sub>3</sub>

1 quartet (système AB, intensité 2) à 2,9 ppm: CH<sub>2</sub> en α de l'azote

1 quartet (système AB, intensité 2) à 3,6 ppm: CH<sub>2</sub> en α de l'oxygène

Spectre de masse: pic de masse à m/e = 183; pic de base à m/e M-15 (perte de méthyle).

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) à qui doivent être adressées les demandes de tirés à part.
  - (2) A. Lattes et J. J. Perie, *C. R. Acad. Sci.*, **262**, 159 (1966).
  - (3) J. J. Perie et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim., France*, 583 (1970).
  - (4) J. J. Perie et A. Lattes, *ibid.*, 1378 (1971).
  - (5a) J. J. Perie, J. P. Laval, J. Roussel, et A. Lattes, *Tetrahedron*, **28**, 675 (1972); (b) J. J. Perie, J. P. Laval, J. Roussel, et A. Lattes, *Tetrahedron Letters*, **46**, 4399 (1972); (c) J. Roussel, J. J. Perie, J. P. Laval, et A. Lattes, *Tetrahedron*, **28**, 701 (1972).
  - (6) R. B. Moffett, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3186 (1957).
  - (7) D. G. Hey, G. D. Meakins, et T. L. Whateley, *J. Chem. Soc., C*, 1509 (1967).
  - (8) J. Alleon-Aimi, D. Cabaret, J. P. Mazaleyrat, et Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim., France*, 4235 (1968).
  - (9) J. C. Richer et R. Bisson, *Can. J. Chem.*, **47**, 2488 (1969).
  - (10) D. J. Pasto et J. A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7480 (1970).
  - (11) J. P. Laval, These de specialite, Toulouse, (1971).
  - (12) C. F. Hammer et S. R. Haller, *Tetrahedron*, **28**, 239 (1972).
  - (13) O. Schnider et J. Hallerbach, *Helv. Chim. Acta.*, **33**, 1437 (1950).
  - (14) L. Joris, P. von R. Schleyer, et R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 327 (1968).
  - (15) R. R. Wittekind, C. Weissman, S. Farber, et R. I. Meltzer, *J. Heterocyclic Chem.*, **4**, 143 (1967).
  - (16) M. Julia, J. M. Surzur, et F. Le Goffic, *Bull. Soc. Chim., France*, 1106 et seq., (1964).
  - (17) R. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1563 (1941).
- English Summary.

We report an extension of the cyclization reaction by use of mercury salts on amine-containing ethylenic systems to form monospiroheterocycles.