

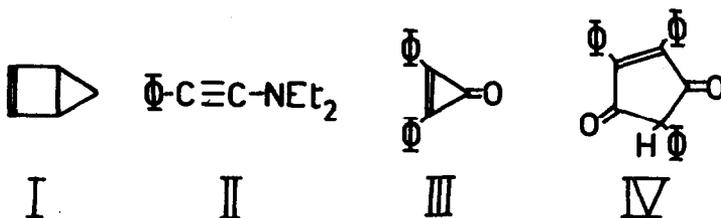
REACTION D'UNE YNAMINE  
AVEC LA DIPHENYLCYCLOPROPÉNONE

Michel Franck-Neumann\*

Institut für Organische Chemie  
der Technischen Hochschule Karlsruhe.  
Adresse actuelle : Institut de Chimie,  
Esplanade, Strasbourg.

(Received 11 November 1965; in revised form 3 December 1965)

Au cours d'une série d'essais de synthèse du système bicyclo (2.1.0) penténique \*\* I, nous avons entrepris l'étude de la réaction de l'ynamine II (1,2) avec la diphenylcyclopropénone III (3).



On sait, en effet, que les énamines donnent des réactions de 1,2 cycloaddition avec les oléfines électrophiles (4) et les dérivés

---

\* Forschungsscholarship der Alexander von Humboldt-Stiftung

\*\* ou homocyclobutadiène

acétyléniques porteurs de substituants attracteurs d'électrons (5). Un exemple de cycloaddition avec une ynamine a également été signalé (2). Un cas particulier est celui de la diphenylcyclopropénone, dont on sait déjà qu'elle réagit avec certaines énamines (6).

Le mélange des solutions benzéniques incolores de la cyclopropénone III et de l'ynamine II conduit à un mélange réactionnel intensément coloré, d'abord vert-noir puis rouge foncé. La chromatographie sur silice (pentane à 25% d'éther) permet d'isoler la triphényl-2,4,5 cyclopentène-4 dione-1,3 IV :  
aiguilles jaunes F : 166-167° (Kofler) (recrist. heptane)

F lit.: 167-168° (7), 166° (8)

R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>/TMS) deux pics à 7,30 et 7,36 ppm et un singulet à 4,18 ppm dans les rapports d'intégration 5 : 10 : 1

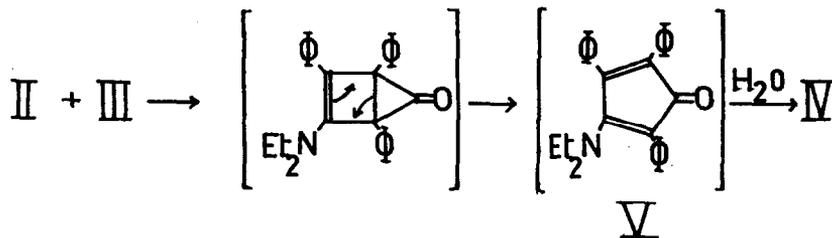
U.V. (dioxane) max. principal à 232,7 mμ (25000)

max. secondaire à 329 mμ (12330)

I.R. (KBr) une bande très intense à 5,9μ ; spectre entièrement superposable avec celui d'un échantillon authentique de substances IV (F:166°) préparée selon la littérature par condensation de la dibenzylcétone avec le phénylglyoxylate d'éthyle (8).

Ce résultat s'interprète le plus rationnellement en admettant la formation intermédiaire d'un dérivé bicyclopenténique instable, dont l'isomérisation de valence conduirait à l'énamine

"cyclonique" V fortement colorée \*\*\* qui s'hydrolyserait en dicétone cyclique.

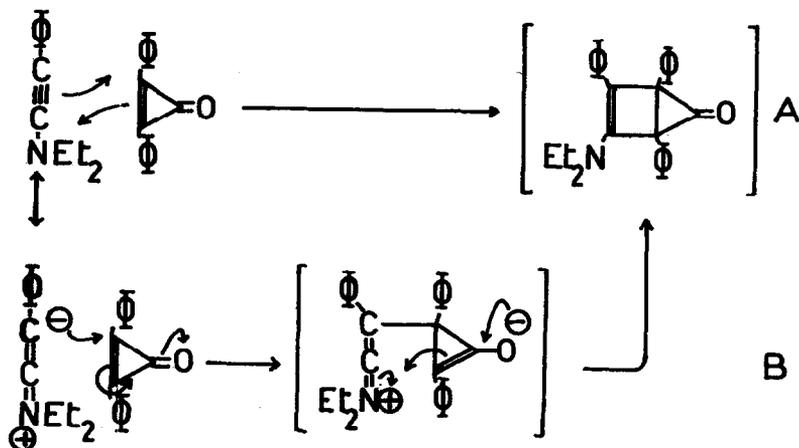


Un intermédiaire très semblable, subissant la même isomérisation de valence, a déjà été signalé lors de la réduction du nickel-carbonyle sur le complexe tétraphénylcyclobutadiène-Pd Br<sub>2</sub> (9).

L'existence de tels intermédiaires réactionnels paraît donc probable. Nous ne pouvons cependant encore préjuger dans notre cas du mécanisme de formation de l'intermédiaire bicyclic. Il peut s'agir d'une cycloaddition concertée (voie A) ou d'une réaction de type Michael suivie de cyclisation (voie B).

---

\*\*\* comme tous les dérivés fulvéniques et plus particulièrement les tétracyclones.



Une étude plus approfondie de cette réaction est en cours.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur R. CRIGEE qui a rendu possible ce travail et qui m'a toujours aidé de ses encouragements et discussions.

#### REFERENCES

- 1) V. Wolf, F. Kowitz, Ann., 638, 33 (1960)  
H.G. Viehe; Angew. Chem., 75, 638 (1963)
- 2) J. Ficini, C. Barbara, Bull. Soc. Chim., 1964, 871.  
H.G. Viehe, R. Fuks, M. Reinstein, Angew. Chemie, 76, 571 (1964)

- 3) R. Breslow, R. Haynie, J. Mina, J. Am. Chem. Soc., 81, 247 (1959)  
R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson, J. Posner,  
J. Am. Chem. Soc., 87, 1320 (1965)
- 4) K. C. BRANNOCK, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett, J. G. Thweatt,  
J. Org. Chem., 29, 813 (1964)  
K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt, C. A. Kelly, J. Org. Chem. ,  
29, 801(1964)
- 5) G. A. Berchtold, G. F. Uhrig, J. Org. Chem., 28, 1459 (1963)  
K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett, J. G. Thweatt,  
J. Org. Chem., 28, 1464 (1963)
- 6) J. Ciabattoni, G. A. Berchtold, J. Am. Chem. Soc., 87, 1404 (1965)
- 7) C. F. Koelsch, S. Wawzonek, J. Org. Chem., 6, 684 (1941)
- 8) C. F. H. Allen, E. E. Massey, R. V. V. Nicholls, J. Am. Chem. Soc.,  
59, 679 (1937)
- 9) P. H. Maitlis, M. L. Games, J. Am. Chem. Soc., 85, 1887 (1963)