

SYNTHÈSE D'AMINO-4 QUINOLONES-2 PAR RÉACTION DES YNAMINES
SUR LES ARYLISOCYANATES.

Jacqueline Ficini et Alain Krief.

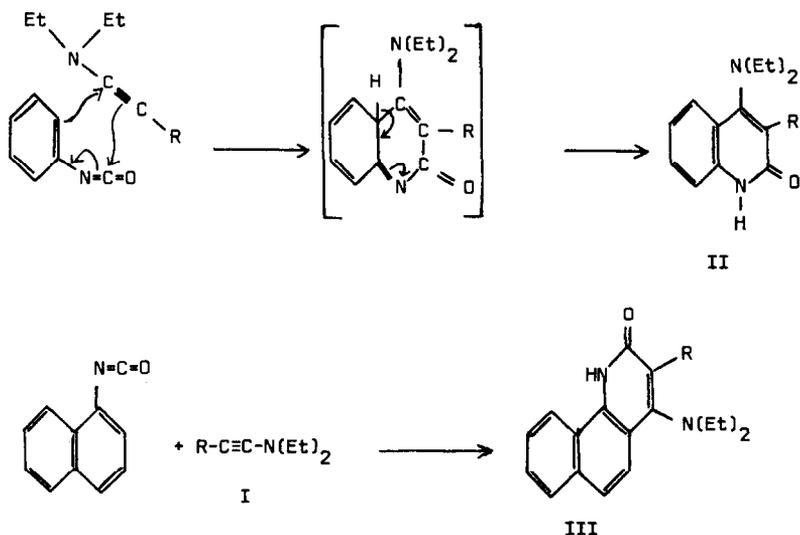
Laboratoire de Chimie Organique C.P.E.M., 8, rue Cuvier Paris (5^e)

(Received in France 4 November 1967)

Le caractère électrophile bien connu des arylisocyanates est illustré en particulier, par de nombreux exemples de condensation avec des systèmes riches en électrons tels que les énamines (1), les éthers d'énoles (2), les acétals de cétène (3) ou l'éthoxy-acétylène (4).

L'étude du comportement des ynamines vis-à-vis des réactifs insaturés électrophiles, entreprise dans notre laboratoire (5), nous a conduits à examiner, entre autre, le cas des isocyanates. Nous décrivons ici, les résultats relatifs à la cyclo-addition des ynamines sur les arylisocyanates.

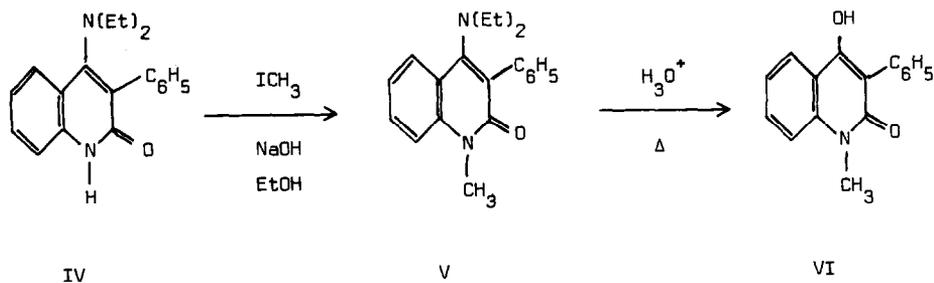
Les ynamines I (6) dissoutes dans l'acétonitrile ($R = C_6H_5$), ou dans le benzène ($R = CH_3$), sont introduites dans le phényl ou le naphtylisocyanate, en solution dans ces mêmes solvants. La réaction est exothermique, et l'on maintient la température à 20° pour $R = C_6H_5$, et à 50° pour $R = CH_3$; les amino-4 quinolones-2, II et III précipitent dans le milieu réactionnel, au fur et à mesure de leur formation :



Amino-4 quinolones-2		F	Rendement	Analyse					
				C %		H %		N %	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
II	R = C ₆ H ₅	256°	68 %	78,15	78,52	6,85	6,94	9,59	9,60
	R = CH ₃	291° décomposition	31 %	73,00	73,06	7,88	7,96	12,16	12,07
III	R = C ₆ H ₅	328° décomposition	55 %	80,67	80,59	6,47	6,54	8,21	8,45

La structure des quinolones II a été démontrée pour R = C₆H₅ et R = CH₃.

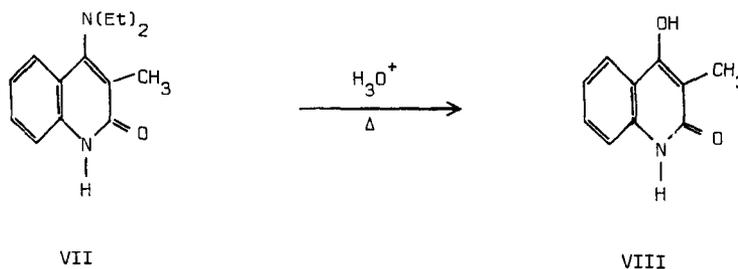
En effet, le dérivé IV correspondant à R = C₆H₅, conduit après méthylation, selon (4), à l'amino-quinolone V (F = 145°), qui par hydrolyse acide, engendre l'arboricine VI (F = 224°)



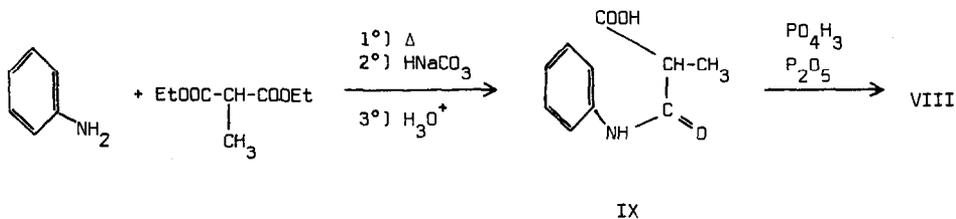
L'arboricine a été comparée avec un échantillon authentique (F = 225°) préparé selon (7) à partir de la NN méthylaniline et du phényl-malonate d'éthyle.

Les spectres IR, UV et RMN des échantillons d'arboricine, d'origine différente sont identiques, le point de fusion de leur mélange ne présente pas de dépression.

D'autre part le dérivé VII correspondant à R = CH₃, conduit par hydrolyse acide à l'hydroxy-4 quinolone-2 VIII (F = 268°) :



Cette hydroxy-quinolone VIII a été comparée avec un échantillon authentique (F = 268°, Litt (8) F > 270°) engendré par cyclisation de l'acide IX, (F = 173°_point de fusion instantané, Litt (9) F = 166°) préparé selon (10) :



Les spectres IR, UV et RMN de ces hydroxy-quinolones, d'origine différente sont identiques ; le point de fusion de leur mélange ne présente pas de dépression.

On trouve, en particulier dans les spectres IR (Nujol) des quinolones III, IV, VI, VII et VIII, une absorption intense à 1630 cm⁻¹. La description des spectres UV des quinolones IV, VI, VII et VIII est donnée dans le tableau suivant :

Quinolones	λ_{\max}	ϵ	λ_{\max}	ϵ	λ_{\max}	ϵ	Solvant
IV	232 m μ	33 000	* 270 m μ	8 100	330 m μ	10 700	Ethanol
VI	231 m μ	31 400	278 m μ	8 000	323 m μ	7 000	"
VII	230 m μ	19 200	* 262 m μ	14 000	324 m μ	13 000	"
VIII	227 m μ	59 000	* 273 m μ 282 m μ	11 400 11 000	315 m μ 327 m μ	11 000 8 300	"

* En accord avec la littérature (4, 11) l'addition d'une solution de soude à 10 % dans les quinolones IV, VII et VIII provoque un déplacement bathochrome de ce pic, attribuable à la présence d'une structure du type hydroxy-2 quinoline.

Le comportement des ynamines I, vis-à-vis des arylisocyanates, se différencie donc nettement de celui des énamines (1) ou des aminals de cétènes (4), pour suivre la voie prise par le dérivé acétylénique d'enchaînement comparable : l'éthoxy-acétylène (5).

Les travaux se poursuivent en particulier avec les alcoylisocyanates, où la réaction prend un tour différent.

Bibliographie

- 1) Voir revue générale des énamines par J. Szmuszkovicz. Advances in organic chemistry, Vol. 4 p. 1 (1963).
M. Perelman, S.A. Mizsak . J. Am. Chem. Soc. 84, 4988 (1962)
G. Opitz . Ang. Chem. Int. Ed. 2, 152 (1963)
A.K. Bose, G. Miru . J. Org. Chem. 30, 812 (1965)
- 2) F. Effenberger, R. Fleiter . Chem. Ber. 97, 1576 (1964)
T. Mukaiyama, R. Yoda, I. Kuwajima . Tetrahedron Letters . 6247 (1966)
- 3) R. Scarpati . Rend. Acad. Sci. fis. e mat. Napoli . 25, 7 (1958), CA 55 . 11423b (1961)
R. Scarpati, G. Debre, T. Macone (ibid) 26, 20 (1959), CA 55 . 11423e (1961)
F. Effenberger, R. Gleiter, G. Kiefer . Chem. Ber. 99, 3892 (1966)
- 4) J. Nieuwenhuis, J.F. Arens . Rec. Tr. Chim. Pays-Bas . 76, 999 (1957)
- 5) a) J. Ficini, C. Barbara . Bull. Soc. Chim. 871 (1964)
b) J. Ficini, C. Barbara . Tetrahedron Letters . 6425 (1966)
c) J. Ficini, A. Krief . Tetrahedron Letters . 2497 (1967)
- 6) J. Ficini, C. Barbara . Bull. Soc. Chim. 2787 (1967)(L'ynamine I,R = CH₃, est également commerciale : Ets Fluka, Buchs -Suisse-. Nous remercions vivement les établissements Fluka de nous avoir gracieusement envoyé un échantillon de cette ynamine.)
H.G. Viehe : Revue d'ensemble, Ang. Chem. Int. Ed. 6, 767 (1967)
- 7) D. Chakravarti, R.N. Chakravarti, S.C. Chakravarti . J. Chem. Soc. 3337 (1953)
- 8) L. Wolff, R. Grenlich . Liebigs Annalen 394, 45 (1912)
- 9) S. Gabriel, W. Gerhard . Ber. 54 (n°5) 1070 (1921)
- 10) G.H. Patel, C.M. Mehta . J. Sciences Ind. research India 19 B 436 (1960)
- 11) G.W. Ewing, E.A. Steck . J. Am. Chem. Soc. 68, 2181 (1946)