

TRANSPOSITION DE CYANO-3 PYRROLIDINEDIONES-2,5 SUBSTITUEES EN IMINO-2 METHOXY CARBONYL-3 PYRROLIDINONES-5

André Foucaud et Gérard Barret

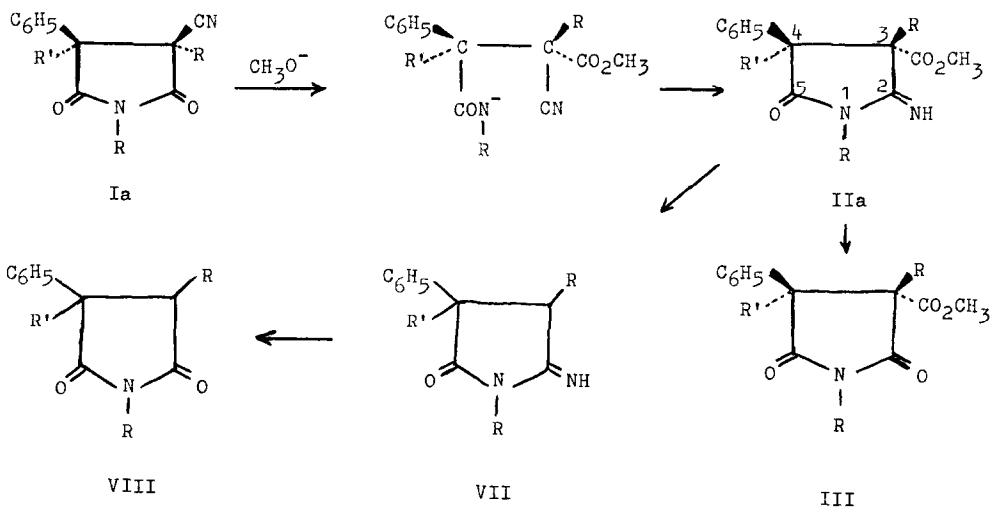
Groupe de recherches de physicochimie structurale,
Faculté des Sciences, Av. Général Leclerc, Rennes, FRANCE.

(Received in France 2 November 1967)

DANS une publication récente⁽¹⁾, nous avons décrit la synthèse des cyano-3 pyrrolidinediones-2,5 substituées I et nous avons démontré la structure des diastéréoisomères, dans le cas où R = CH₃ ou C₂H₅.

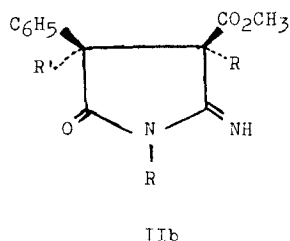
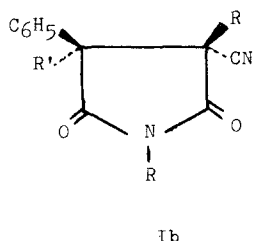
Ces cyano-3 pyrrolidinediones-2,5 constituent des matières premières intéressantes pour obtenir, d'une manière stéréospécifique, des imino-2 pyrrolidines-5 substituées.

En effet, par action du méthylate de sodium environ 1 M, I est transformé avec un bon rendement en II, dont l'hydrolyse en milieu acide conduit au succinimide substitué correspondant III. Les spectres IR et RMN sont en accord avec les structures II et III.



Cette transposition résulte de l'ouverture du cycle provoquée par l'addition de l'ion CH_3O^- sur le carbonyle en 2 de la cyano-3 pyrrolidinedione-2,5, suivie d'une attaque nucléophile intramoléculaire sur le groupe nitrile, avec cyclisation.

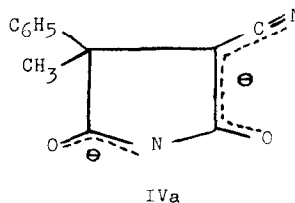
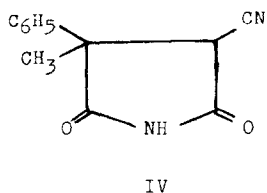
Ce mécanisme est en accord avec la stéréospécificité de la réaction. En effet, le diastéréoisomère (Ia, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) donne le diastéréoisomère correspondant, pur, IIa ($F = 140\text{-}141^\circ$), alors que l'isomère (Ib, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) conduit à l'isomère IIb, ($F = 144\text{-}146^\circ$). Les structures IIa et IIb sont identifiées par RMN en utilisant l'effet d'anisotropie magnétique du groupement phényle fixé en 4 (1)(2). Le groupe méthyle de CO_2CH_3 est plus blindé dans IIb ($\delta = 3,18$ dans CDCl_3) ou il est fixé en trans de ce même phényle. De même, les protons du méthylène du groupement $\text{R} = \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ fixé sur le carbone 3 sont plus blindés dans l'isomère IIa ($\delta = 2,12$ et $2,55$) que dans l'isomère IIb ($\delta = 2,14$ et $3,44$).



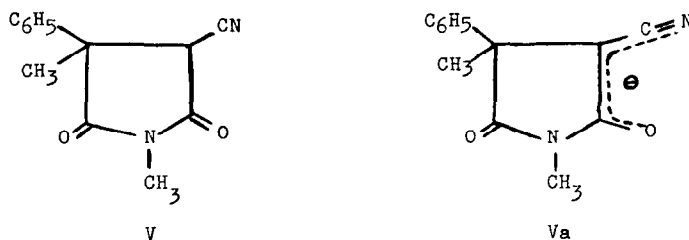
On observe en outre une non-équivalence magnétique pour les protons du méthylène fixé sur l'atome d'azote : pour IIa, $\delta(\text{Ha}) = 4,86$, $\delta(\text{Hb}) = 5,08$, $J = 14$ Hz; dans le cas de IIb, $\delta(\text{Ha}) = 4,83$, $\delta(\text{Hb}) = 5,04$ et $J = 13,7$ Hz.

Le rôle du carbonyle en 2 est d'ailleurs démontré par la réactivité des composés IV et V.

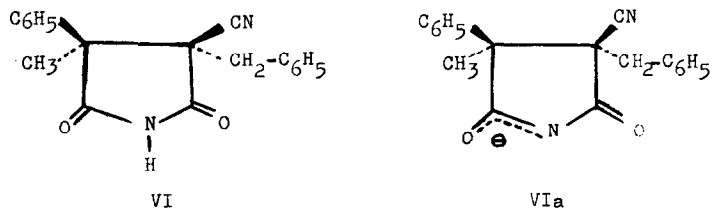
Les cyano-3 pyrrolidinediones-2,5 IV et V ne subissent aucune transposition avec le méthylate de sodium, mais donnent des sels dont les structures sont IVa et Va. Le spectre infrarouge du composé IVa ne présente pas d'absorption due à un carbonyle, mais deux bandes intenses, l'une, large, à 1595 cm^{-1} , l'autre fine, à 2137 cm^{-1} , alors que le spectre du cyanosuccinimide IV présente les deux bandes (1743 et 1780 cm^{-1}) attribuées aux deux carbonyles couplés et la bande $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (peu intense) à 2255 cm^{-1} (4).



Pour Va, on observe $\nu_{C=O} = 1705 \text{ cm}^{-1}$, et deux bandes intenses, à 2175 cm^{-1} et 1615 cm^{-1} .

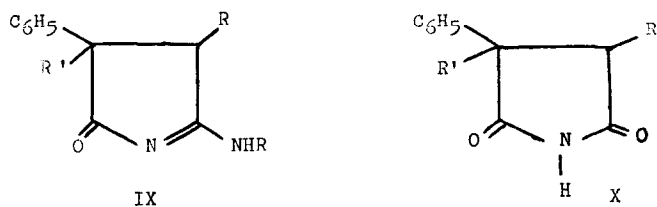


Par contre, le composé VI donne, en milieu basique, un anion qui



possède une structure limite reactive VIa ($\nu_{C \equiv N} = 2240 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$) et une bande large à 1595 cm^{-1} ($O \equiv C \equiv N$). Ceci explique le fait que ce composé VI donne la transposition, l'attaque nucléophile sur le carbonyle en position 2 étant possible.

Les imino-2 pyrrolidinones-5 II peuvent perdre le groupement CO_2CH_3 par action d'un alcoolate de sodium. On obtient ainsi un mélange d'imino-2 pyrrolidinones-5 VII diastéréoisomères, en proportions sensiblement identiques, comme l'indique le dosage par R.M.N. Leur hydrolyse en milieu acide conduit aux succinimides VIII. Les imino-2 pyrrolidinones-5 VII sont transposées par action d'une solution concentrée d'alcoolate de sodium, et d'une façon irréversible, en amino-2 Δ^1 -pyrrolinones-5 IX, dont l'hydrolyse, en milieu acide, donne les succinimides X.



La structure de IX (en solution dans CHCl_3) est confirmée par RMN. En effet, lorsque $\text{R} = \text{CH}_3$, les protons du groupe $\text{R} = \text{CH}_3$ fixé sur l'azote sont couplés avec un proton ($\delta = 2,95$ ppm, $J = 5$ Hz). Il en est de même pour les protons du méthylène du groupe benzyle, lorsque $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ ($J = 6$ Hz).

En infrarouge, en solution dans CHCl_3 , comme il a déjà été observé pour des composés analogues⁽³⁾, les iminopyrrolidinones VII présentent une absorption intense vers $1645\text{-}1655\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=N}}$), alors que les amino-2 Δ 1-pyrrolinones-5 IX isomères ont une bande à $1605\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$. Des différences sensibles apparaissent aussi avec les solutions dans l'éthanol. Les composés VII n'absorbent pas, en UV, au-dessus de $205\text{ m}\mu$ alors que les composés IX absorbent vers $240\text{ m}\mu$, avec un coefficient d'extinction moléculaire de 25.000.

1. G. MOREL et A. FOUCAUD, C. R. Acad. Sci.; 262 C, 373 (1966).
2. G.L. CLOSS et R.A. MOSS, J. amer. chem. Soc., 86, 4092 (1964).
3. P. PLUSQUELLEC et A. FOUCAUD, C.R. Acad. Sci., 262 C, 1276 (1966).
4. A. FOUCAUD et H. PERSON, Bull. Soc. Chim. France, 995 (1965).