

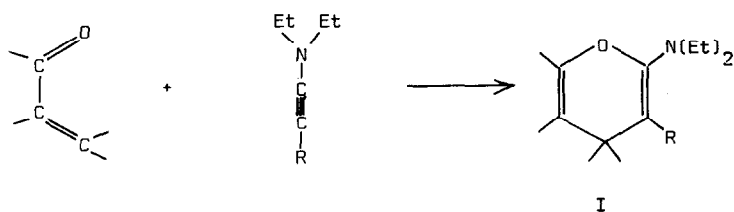
Synthèse d'amino-2 γ -pyranes, à partir des ynamines
et des cétones et aldéhydes $\alpha\beta$ -éthyléniques.

Jacqueline Ficini et Alain Krief

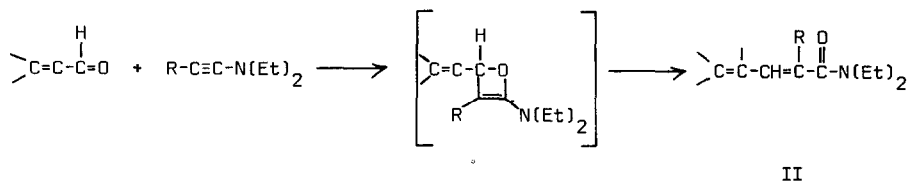
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
8, rue Cuvier - Paris (5e)

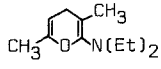
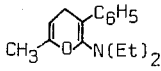
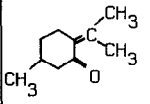
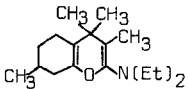
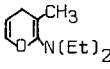
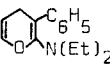
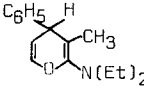
(Received in France 28 January 1969; received in UK for publication 13 March 1969)

Les dérivés γ -pyraniques sont peu décrits dans la littérature (1). Nous montrons ici que la réaction des ynamines sur quelques cétones et aldéhydes $\alpha\beta$ -insaturés constitue une voie d'accès simple aux γ -pyranes du type I :



Ces γ -pyranes sont accompagnés, dans le cas des aldéhydes, d'une certaine quantité d'amides biéthyléniques conjugués II :



| Dérivé carbonylé | Ynamine* | Conditions Opératoires | γ -pyranes | E | IR cm ⁻¹ | Rdt |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{Et})_2$ | 25° 3 heures (éther) |  | $E_7=71^\circ$ | 1728 | 50 % |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{Et})_2$ | 80° 6 heures (THF) |  | $E_{0,05}=85^\circ$ | 1718 | 40 % |
|  | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{Et})_2$ | 150° 20 heures (xylène) |  | $E_{0,07}=79^\circ$ | 1714 | 35 % |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{Et})_2$ | 25° 3 heures (éther) |  | $E_{13}=71^\circ$ | 1715 | 20 % |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{Et})_2$ | 80° 1 heure 30 (THF) |  | $E_{0,07}=81^\circ$ | 1690 | 30 % |
| | | | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}(\text{Et})_2$ C_6H_5 | *** | 1640 | 4 % |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{Et})_2$ | 25° 15 heures (éther) |  | $E_{0,05}=84^\circ$ | 1710 | 10 % |
| | | | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}(\text{Et})_2$ CH_3 | $E_{0,07}=154^\circ$ | 1630 | 40 % |

* Le N,N-diéthyl amino phényl-acétylène a été préparé par la voie que nous avons proposée (2). Le N,N-diéthyl amino-1 propyne est commercial (Ets Fluka - Buchs - Suisse).

** Cet amide a été comparé à un échantillon authentique engendré selon (3). Son analyse élémentaire ainsi que celle des dérivés γ -pyraniques II sont correctes.

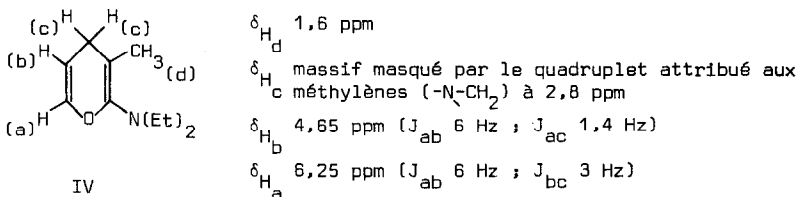
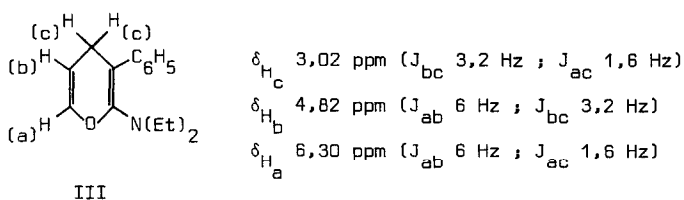
*** Liquide isolé par chromatographie sur colonne.

Les amino-2 γ -pyranes accessibles par notre méthode sont des dérivés très sensibles à l'oxydation. Ils présentent en I.R. un pic intense dans la région $1700-1720\text{ cm}^{-1}$. La position de cette bande, anormalement élevée pour une double liaison carbone-carbone, est néanmoins en accord avec les spectres I.R. déjà décrits dans le cas de tels hétérocycles (1).

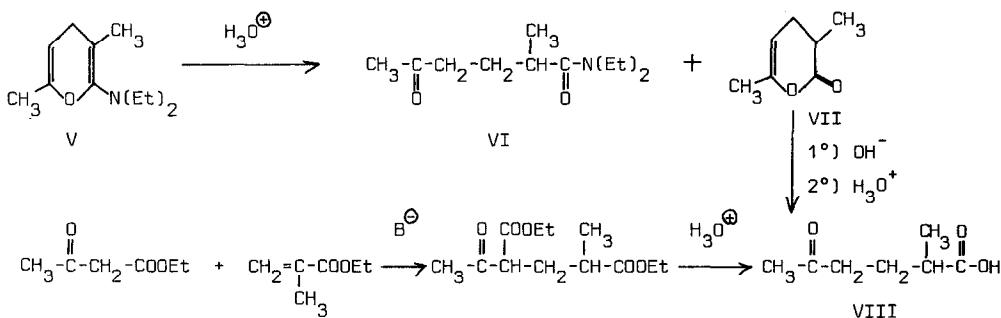
On note dans les spectres U.V. des dérivés ne comportant pas de noyaux benzéniques, comme, par exemple, le pyrane IV, la présence d'une simple inflexion vers $230-240\text{ m}\mu$. Par contre, le pyrane III absorbe en U.V. à $298\text{ m}\mu$ $\epsilon = 4300$ (cyclohexane).-

La structure de ces pyranes a été vérifiée par l'étude de leurs spectres de RMN et leur dégradation chimique.

C'est ainsi, par exemple, que les spectres de RMN des pyranes III et IV présentent à côté des pics caractérisant les protons du groupe diéthyl amino (δ_{CH_2} 2,76 ppm, δ_{CH_3} 1 ppm), les paramètres suivants attribuables à l'enchaînement du cycle pyranique :



Enfin, le γ -pyrane V, hydrolysé en présence d'HCl, a donné la lactone VII ($E_{12}=77^\circ$, Rdt 60 %) accompagnée d'amide VI ($E_{0,07}=85^\circ$, Rdt 30 %).



La lactone d'énol VII conduit, par ouverture basique du cycle lactonique et acidification, au céto-acide VIII ($E_{0,08} = 90^{\circ}-92^{\circ}$) qui a été comparé à un échantillon préparé selon (4). Les spectres I.R. et de RMN de ces céto-acides sont identiques, et le point de fusion du mélange de leur dinitro-2,4 phénylhydrazone ($F=130^{\circ}-131^{\circ}$) ne présente pas de dépression.

Ces premiers résultats qui concernent la réaction des ynamines sur quelques cétones et aldéhydes α,β -insaturés, montrent que, pour les aldéhydes, la compétition entre l'attaque du carbonyle et celle de la double liaison carbone-carbone, est en faveur de l'attaque du carbonyle lorsque la double liaison est substituée par un noyau benzénique.

Par contre, bien que nous ayons observé une réaction des ynamines sur le carbonyle dans le cas des quinones (5), seule est mise en évidence l'attaque de la double liaison carbone-carbone dans le cas des cétones envisagées ici. Cette attaque de la double liaison évolue, par l'intermédiaire d'une hétéro-cyclisation faisant intervenir l'atome d'oxygène du carbonyle, vers les amino γ -pyranes I.

Lorsque l'hétérocycle ne peut se former, par exemple lorsqu'on s'adresse à la diphenyl-cyclopropénone (6) ou à la cyclopenténone, l'attaque des ynamines se porte également sur la double liaison carbone-carbone, mais la cyclisation prend un tour différent. Les résultats que nous avons obtenus avec le cyclopenténone et la carvone font l'objet d'une note séparée (7).

Bibliographie

- 1) S.M. McElvain, G.R. McKay, Jr. - J. Amer. Chem. Soc. - 77, 5601 (1955).
R. Gompper, D. Christmann - Chem. Ber. - 94, 1784 (1961).
K. Conrow, P.C. Radlick - J. Org. Chem. - 26, 2260 (1961).
A.T. Balaban, G. Mihai, C.D. Nenitzescu - Tetrahedron - 18, 257 (1962).
S. Masamune, N.T. Castellucci - J. Amer. Chem. Soc. - 84, 2452 (1962).
J. Strating, J.H. Keijer, E. Molenaar, L. Brandsma - Ang. Chem. - 74, 465 (1962).
- 2) J. Ficini, C. Barbara - Bull. Soc. Chim. - 871 (1964), 2787 (1965).
- 3) J. Ficini, N. Lumbroso-Bader, J. Pouliquen - Tetrahedron Letters - 4139 (1968).
- 4) L. Ruzicka - Helv. Chem. Acta - 153 (1919).
- 5) J. Ficini, A. Krief - Tetrahedron Letters - 2497 (1967).
- 6) M. Franck-Neumann - Tetrahedron Letters - 341 (1966).
- 7) J. Ficini, A. Krief - (Tetrahedron Letters).