

Synthèse d'amino bicyclo (3,2,0) hepténone et amino (4,2,0) octénone par action d'une ynamine sur des cétones cycliques  $\alpha,\beta$ -éthyléniques.

Jacqueline Ficini et Alain Krief

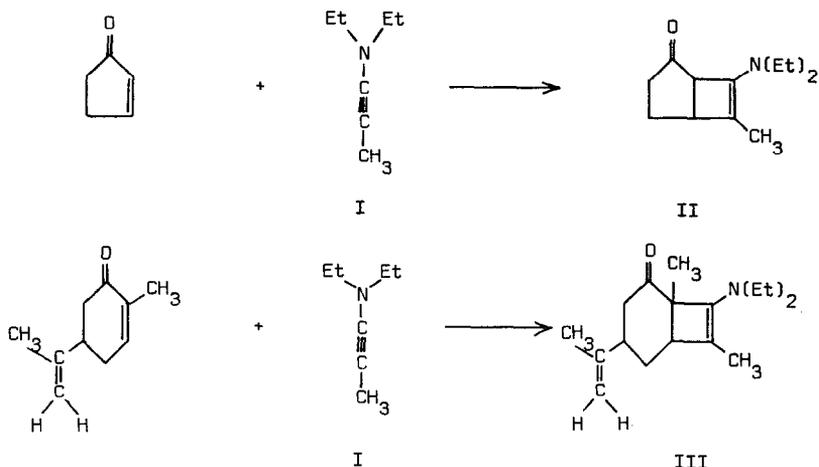
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse  
8, rue Cuvier - Paris (5e)

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

Nous avons montré (1) que la réaction des ynamines sur les cétones et aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturées peut engendrer des amino  $\gamma$ -pyranes.

Nous décrivons ici les premiers résultats concernant le comportement différent de la cyclopenténone et de la carvone, vis à vis du N,N-diéthylamino-1 propyne (I).

La structure de ces cyclénone ne permet pas, en effet, la formation d'un cycle  $\gamma$ -pyranique et l'attaque de l'ynamine I, qui se porte pourtant sur la double liaison carbone-carbone, est accompagnée cette fois d'une carbocyclisation conduisant aux dérivés cyclobuté- niques II et III.



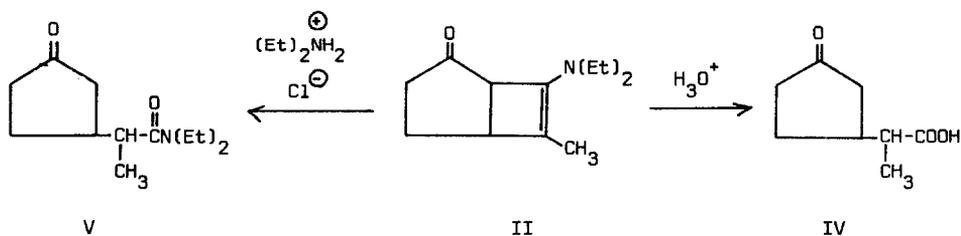
La réaction est conduite sous azote en 3 heures à l'ébullition de l'acétonitrile pour la cyclopenténone, et en 24 heures pour la carvone. On sépare par distillation, 61 % de N,N-diéthylamino-7 méthyl-6 bicyclo (3,2,0) heptène-6 one-2 II ( $E_{0,03}^{26}=61^\circ$ ,  $n_D^{26}=1,4990$ , I.R. :  $\nu_{C=O}$  1728  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  1670  $cm^{-1}$ ) et 43 % de N,N-diéthylamino-8 diméthyl-1,7 isopropényl-4

bicyclo (4,2,0) octène-7 one-2 (III) ( $E_{0,05} = 86^\circ$ ,  $n_D^{24} = 1.5020$ , I.R. =  $\nu_{C=O} 1690 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} 1670 \text{ cm}^{-1}$ ).

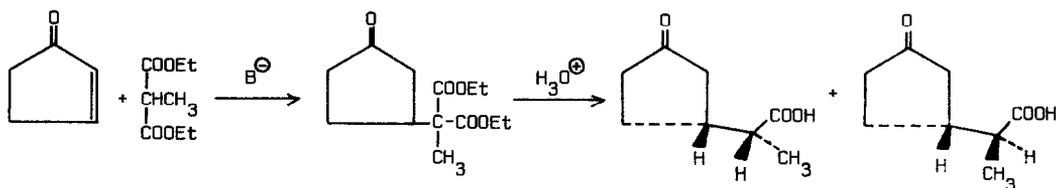
La position de la bande d'absorption due aux carbonyles des amino-cyclénones II et III est en accord avec celles qui sont observées dans le cas de bicyclo (3,2,0) hepténones et de bicyclo (4,2,0) octénones, d'enchaînements similaires (2).

Les spectres de RMN (Varian A-60 (60 MHz) référence interne TMS,  $\text{CDCl}_3$ ) de ces dérivés sont compatibles avec les structures proposées. On trouve, en particulier, dans le spectre de la bicyclo-hepténone II, un singulet à 1,7 ppm attribuable aux protons du méthyle vinylique. Dans le cas de la bicyclo-octénone III, les pics correspondant aux protons des deux méthyles vinyliques sont à 1,7 et 1,65 ppm tandis que le méthyle angulaire se présente en un singulet à 1,25 ppm.

Les positions relatives des fonctions énamine et cétone sont confirmées par hydrolyse de l'amino-bicyclohepténone II. Conduite en présence d'un excès d'HCl à 20 %, cette hydrolyse engendre le céto-acide IV (Rdt 60 %), tandis qu'en présence de chlorhydrate de diéthylamine, elle donne lieu à l'amide V (Rdt 60 %).



La comparaison de ces dérivés avec des échantillons préparés par réaction de Michael entre le méthylmalonate d'éthyle et la cyclopenténone selon (3), permet de contrôler leur identité et de mettre en relief l'intéressante stéréochimie de l'hydrolyse.



En effet, si les 2 diastéréoisomères sont présents en quantités équivalentes dans le céto-acide provenant de la réaction de Michael (RMN :  $\delta_{\text{CH}_3}$  1,24 et 1,25 ppm,  $J = 6$  Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) ainsi que dans le céto-amide qui en dérive (dinitro-2,4 phénylhydrazones  $F=154^\circ$ ,  $F=214^\circ$ ), il n'en est pas de même du céto-acide IV et du céto-amide V engendré lors de l'hydrolyse de II.

Le céto-acide IV qui provient de l'hydrolyse acide de II a un spectre de masse identique à l'échantillon issu de la réaction de Michael, mais un spectre de RMN ne présentant qu'un seul doublet ( $\delta_{\text{CH}_3}$  1,24 ppm,  $J = 6$  Hz;  $\text{CDCl}_3$ ). La présence d'un seul isomère dans ce céto-acide est confirmée par passage au céto-amide correspondant à partir duquel on isole une seule dinitro-2,4 phénylhydrazone ( $F = 154^\circ$ ).

Le céto-amide V qui est engendré lors de l'hydrolyse de II en présence de chlorhydrate de diéthylamine a un spectre de masse identique à celui du céto-amide préparé à partir du céto-acide IV, mais c'est en majorité son diastéréoisomère, puisque une dinitro-2,4 phénylhydrazone fondant cette fois à  $214^\circ$ , est isolée avec plus de 60 % de rendement.

La détermination des structures diastéréoisomères attribuables au céto-acide IV et céto-amide V et l'interprétation de ces résultats demandent une étude plus détaillée, actuellement en cours.

La cycloaddition du N,N-diéthylamino-1 propyne sur la cyclopenténone et la carvone se différencie donc de celle que nous avons observée avec les quinones (4) où seule était décalée l'attaque du carbonyle et les cétones éthyléniques choisies dans le précédent mémoire (1). Le processus suivi par cette ynamine est à rapprocher du mécanisme de la réaction du N,N-diéthylamino phényl-acétylène sur la diphenyl cyclopropénone (5). Les résultats de M. Franck-Neumann peuvent s'interpréter, en effet, en admettant l'ouverture d'un dérivé bicyclo (2,1,0) penténique intermédiaire. La stabilité thermique des systèmes bicyclo (3,2,0) hepténiques et (4,2,0) octéniques de jonction cis (6) prévue par les règles de Woodward et Hoffmann (7) permet, par contre, d'isoler aisément les adduits II et III.

L'intérêt théorique de cette cycloaddition est doublé d'un intérêt synthétique, puisqu'elle permet, d'une part d'atteindre par une voie originale les dérivés bicyclohepténiques et octéniques et que, d'autre part, l'hydrolyse des adduits du type II présente sur la réaction de Michael, l'avantage d'une grande stéréosélectivité. Nous poursuivons notre étude pour généraliser cette réaction avec des ynamines et des cyclénone diversément substituées, en variant les conditions opératoires (cyclisations thermiques ou photochimiques).

Bibliographie

- 1) J. Ficini, A. Krief - Synthèse d'amino-2  $\gamma$ -pyranes, à partir des ynamines et des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques - Tetrahedron Letters -
- 2) G. Büchi, E.M. Burgess - J. Amer. Chem. Soc. - 82, 4333 (1960).  
E.J. Corey, J.D. Bass, R. Le Mahieu, R.B. Mitra - J. Amer. Chem. Soc. - 86, 5570 (1964).
- 3) J. Meinwald, E. Frauenglass - J. Amer. Chem. Soc. - 82, 5235 (1960).
- 4) J. Ficini, A. Krief - Tetrahedron Letters - 2497 (1967).
- 5) M. Frenck-Neumann - Tetrahedron Letters - 341 (1966).
- 6) R. Criegee, D. Seebach, R.E. Winter, B. Børretzen, H.A. Brune - Chem. Ber. - 98, 2339 (1965)
- 7) R.B. Woodward, R. Hoffmann - J. Amer. Chem. Soc. - 87, 395 (1965).