

REACTION DE CHLORURES D'ACIDES α -ETHYLENIQUES AVEC LES ENAMINES

par R. GELIN, S. GELIN et R. DOLMAZON

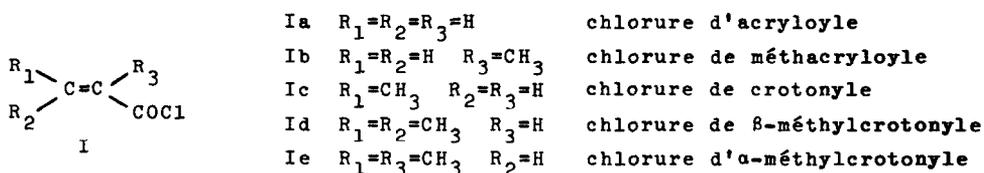
(Département de Chimie Organique, laboratoire de Chimie Organique

I.N.S.A., 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, France)

(Received in France 29 July 1970; received in UK for publication 3 August 1970)

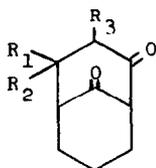
Dans une série de publications récentes, HICKMOTT et coll. (1 à 5) décrivent l'action de chlorures d'acides α -éthyléniques sur des énamines en milieu benzénique. Avec le morpholinocyclohexène et le chlorure d'acryloyle (1) ils obtiennent la bicyclo[3.3.1] nonanedione-2,9 IIa.

Nous avons déjà signalé (6) que l'acylation du morpholino-1 cyclohexène-1 par le chlorure de crotonyle, en milieu chloroformique, suivant les conditions de HÜNIG (7) conduisait à la méthyl-2 tétrahydro-5,6,7,8 chromanone-4 IIIc. Nous avons poursuivi cette étude avec les chlorures d'acides suivants :

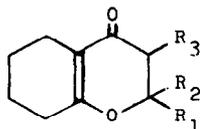


Dans nos conditions opératoires, nous n'isolons pas le composé IIa seul, contrairement à HICKMOTT et HARGREAVES (1) avec le benzène. Nous avons obtenu, selon la nature du chlorure d'acide :

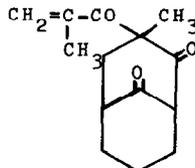
- soit un mélange de bicyclononanedione II et un produit de double acylation IV
- soit un mélange de bicyclononanedione II et de tétrahydrochromanone III
- soit la tétrahydrochromanone III seule.



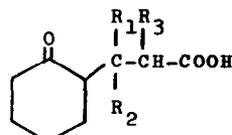
II



III



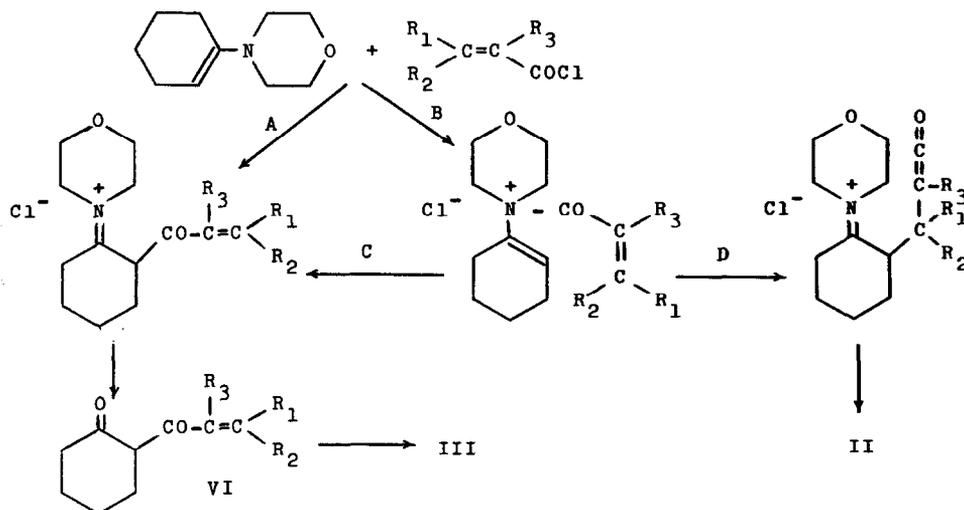
IV



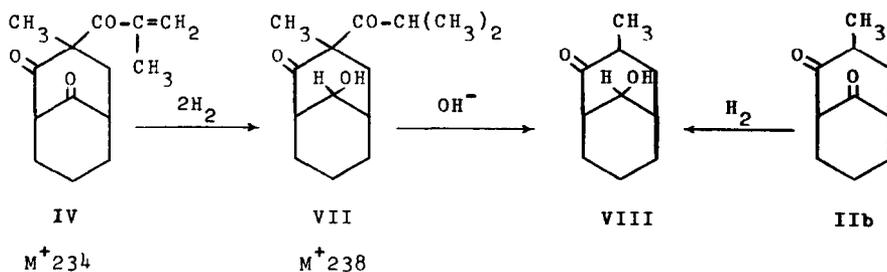
V

Notons que la bicyclononanedione II est accompagnée de son produit d'hydrolyse partielle V.

Schéma II



La structure de IV est déduite de ses propriétés spectroscopiques et des réactions suivantes : IV absorbe 2 moles d' H_2 (réduction d'une double liaison et d'un carbonyle) pour donner un mélange de deux alcools isomères VII. Dans ces composés, le proton porté par le carbone du carbonyle réduit sort en triplet ce qui n'est compatible qu'avec la réduction du carbonyle 9. Un traitement de VII par la soude diluée coupe le système β -cétonique en acide isobutyrique et en VIII identique au mélange des deux alcools isomères obtenu par réduction catalytique de la méthyl-3 bicyclo[3.3.1]nonanedione-2,9 IIB (mêmes spectres de RMN et d'IR).



Les caractéristiques des divers composés sont rassemblées dans le tableau II. Toutes les analyses sont correctes. Les alcools VII et VIII, dont la configuration et la conformation sont à l'étude, seront décrits ultérieurement. La diméthyl-2,3 tétrahydro-5,6,7,8 chromanone-4 IIIe existe sous les formes cis et trans dans les produits de la réaction avant purification, la

forme la plus abondante (80% env.) a été isolée à l'état pur; c'est la forme trans, car le couplage H-2, H-3 est le plus grand (6,5 Hz).

Tableau II

composé	Eb. (°CmmHg)	F(°C)	U.V. (éthanol		R.M.N. (ppm)	(CCl ₄)
			λ_{max} (nm)	ϵ		
IIa		117			litt. (1)	
IIb	108 ₂	34	286	71	R ₃ = CH ₃ : 1,10(d), J = 5,7Hz	
IIIa	152 ₃₅		274	10000	R ₁ = R ₂ = H : 4,39(t), J = 6,7Hz	
IIIc	137 ₁₈	46	271	11200	R ₂ = H : 4,43(m) R ₁ = CH ₃ : 1,40(d), J = 6Hz	
IIId	105 ₁	52	274	12700	R ₁ = R ₂ = CH ₃ : 1,37(s)	
IIIe	130 ₂₅	62	273	10700	R ₂ = H : 4,00(m)	
IV	155 ₄	42	208	12200	$\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CO}$: 1,61(s) $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{CH}_2$: 2,00(m) $\text{CH}_2=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CO}$: 5,64 et 6,18(m)	

REFERENCES

- (1) P. W. HICKMOTT et J. R. HARGREAVES, *Tetrahedron*, **23**, 3151 (1967)
- (2) M. F. FIRRELL et P. W. HICKMOTT, *J. chem. Soc.*, 2320 (1968)
- (3) J. R. HARGREAVES, P. W. HICKMOTT et B. J. HOPKINS, *J. chem. Soc.*, 2599 (1968)
- (4) P. W. HICKMOTT et B. J. HOPKINS, *J. chem. Soc.*, 2918 (1968)
- (5) J. R. HARGREAVES et P. W. HICKMOTT, *J. chem. Soc.*, 592 (1969)
- (6) S. GELIN et R. GELIN, *C. R. Acad. Sc.*, **263**, 1029 (1966)
- (7) S. HÜNIG, E. BENZING et E. LÜCKE, *Chem. Ber.*, **90**, 2833 (1957)
- (8) S. GELIN et R. GELIN, *Bull. Soc. chim.*, 288 (1968)
- (9) G. STORK, A. BRIZZOLARA, H. LANDESMANN, J. SZMUSZKOVICZ et R. TERRELL, *J. amer. chem. Soc.*, **85**, 207 (1963).