



La réaction est conduite dans l'éther pour 3a (12 h), 3b (20 h), 3d (1 h) et dans le benzène (3 h) pour 3e, à 25° C, le dérivé nitré 3c ne réagit qu'à ébullition de l'éther (24 h). La réaction terminée, on distille les oximes 5 ou cristallise les nitrones 6.

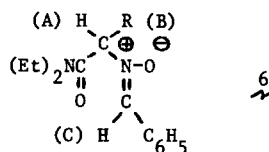
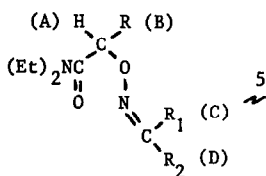
Oximes 5 - 5a : E<sub>0,1</sub> 55-60°, Rdt 35 % - 5b : isomères syn et anti, E<sub>0,1</sub> 60-65°, Rdt 45 %, isomère syn, E<sub>0,2</sub> 70° - 5c : E<sub>0,1</sub> 70°, Rdt 65 % - 5d : isomères syn et anti, E<sub>0,1</sub> 90-95°, Rdt 60 %, isomère syn, E<sub>0,2</sub> 95° - 5e : isomères syn et anti, purifiés par chromatographie sur florisil, Rdt 50 %. L'isomère syn est séparé du mélange par chromatographie ultérieure sur alumine.

Nitrones 6 - 6d : F 110°, Rdt 12 % - 6e : F 118°, Rdt 45 %.

Les constantes physiques de ces adduits sont en accord avec la structure proposée. Les oximes 5 présentent en IR (film) une bande large quelquefois dédoublée dans la région 1640-1670 cm<sup>-1</sup>, attribuable aux fonctions amides et >C=N-, tandis qu'on trouve dans le spectre IR (CDCl<sub>3</sub>) des nitrones 6, les absorptions à 1650 cm<sup>-1</sup> et 1580 cm<sup>-1</sup> attribuables aux fonctions amides et >C=N- (4). Les pics les plus caractéristiques des spectres de RMN correspondants aux oximes 5 (CCl<sub>4</sub>) et aux nitrones 6 (CDCl<sub>3</sub>) sont donnés dans le tableau ci-dessous (5).

On observe également dans le spectre de RMN des nitrones 6, un déplacement vers les champs faibles (6) des 2 hydrogènes en ortho du noyau benzénique à 8,2 ppm pour 6d et 8,1 ppm pour 6e.

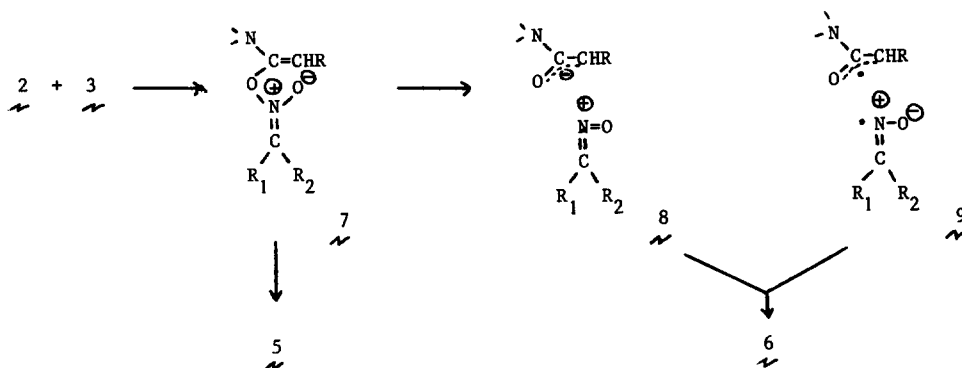
De plus, les oximes 5 et les nitrones 6 ont été identifiés (IR, RMN, spectre de masse) à des échantillons authentiques préparés selon (6a, 7). Le point de fusion du mélange de la nitrone 6d et d'un échantillon authentique préparé selon (6a) ne présente pas de dépression-



δ en ppm J en Hz	<u>5a</u>	Syn <u>5b</u> anti	<u>5c</u>	Syn <u>5d</u> anti	Syn <u>5e</u> anti	<u>6d</u>	<u>6e</u>
H (C) δ J	7 (d) 8	7,4 (q) 6		8 (s)		8,2 (s)	* 7,1 (s)
H (D) δ J	6,4 (d) 8		6,7 (q) 6		*	8,1 (s)	
CH <sub>3</sub> (C) δ J			1,8 (d) 6	1,8 (s)			
CH <sub>3</sub> (D) δ J		1,8 (d) 6		1,8 (s)			
H (A) δ J	4,9 (q) 7	4,8 (q) 7	4,8 (q) 7	4,9 (q) 7	6 (s)	6,5 (s)	4,9 (q) 7 6,1 (s)
CH <sub>3</sub> (B) δ J	1,4 (d) 7	1,3 (d) 7	1,3 (d) 7	1,3 (d) 7			1,8 (d) 7

\* Dans le massif benzénique.

Les oximes 5 et les nitrones 6 doivent avoir comme origine l'adduit 7 formé par addition du dérivé nitré 3 sur l'ynamine 2 et ce processus d'addition implique que la protonation de l'ynamine par le dérivé nitré soit accompagné d'une O alcoylation et non pas d'une C alcoylation comme c'est le cas en ce qui concerne l'angélicallactone (2). L'intermédiaire 7 peut alors évoluer, par transposition sigmatropique d'ordre [3-2] (7,8) vers les oximes 5, ou par rupture ionique ou radicalaire (9) et reconstitution des entités 8 ou 9, vers les nitrones 6. Les travaux se poursuivent afin de vérifier ce mécanisme.



### Bibliographie

- 1) a) J. Ficini, C. Barbara - Bull. Soc. Chim. Fr. - 2787 (1965).  
 b) H.G. Viehe - Revue d'Ensemble - Ang. Chem. Int. Ed. - 6, 767 (1967).  
 c) Le N,N diéthylaminopropyne est commercial : Ets Fluka (Suisse).
- 2) M.E. Kuehne, P.J. Sheeran - J. Org. Chem. - 33, 4406 (1968).
- 3) J. Ficini, J.P. Genêt - Tetrahedron Letters - 19, 1565 (1971).  
 J. Ficini, J. d'Angelo, J.P. Genêt, J. Noiré - Tetrahedron Letters - 19, 1569 (1971).
- 4) P.A.S. Smith. The chemistry of open chain organic Nitrogen Compounds. Vol. II p. 31 Benjamin. New-York - Amsterdam (1966).
- 5) Les spectres de RMN ont été enregistrés sur Varian T 60 (60 Mc) - Référence interne TMS.
- 6) a) E. Buehler - J. Org. Chem. - 32, (1967). Avec référence sur l'alcoylation des oximes.  
 b) K. Koyano, H. Suzuki - Bull. Chem. Soc. Japan - 42, 3306 (1969) avec bibliographie.
- 7) a) P. Mamalis, J. Green - J. Chem. Soc. - 225 (1960).  
 b) P. Mamalis, J. Green - J. Chem. Soc. - 3915 (1962).  
 c) A.C. Cope, P.H. Towle - J. Am. Chem. Soc. - 71, 3423 (1949).
- 8) R.B. Woodward, R. Hoffmann - Angew. Chem. Internat. Ed. - 8, 781 (1969).
- 9) Sur le problème de l'intervention simultanée du processus de transposition sigmatropique [3,2] et d'un processus radicalaire de dissociation et reconstitution, dans le domaine des ylides, voir : J.E. Baldwin, W.F. Erickson, R.E. Hackler, R.M. Scott - Chem. Com. - 576 (1970) - J.E. Baldwin, M.C.H. Armstrong - Chem. Com. - 631 (1970) avec bibliographie.