

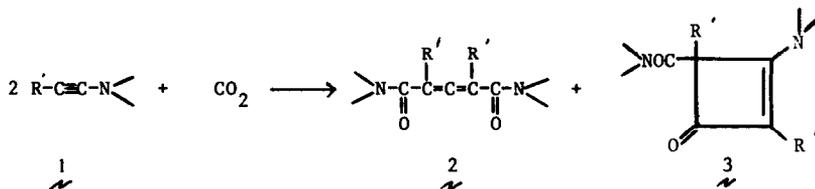
CYCLOADDITION DU N,N-DIETHYLAMINO-PHENYLACÉTYLENE AVEC
L'ANHYDRIDE CARBONIQUE : SYNTHÈSE D'UNE 2,6 DIETHYL-DIAMINO γ PYRONE.

Jacqueline Ficini et Joseph Pouliquen

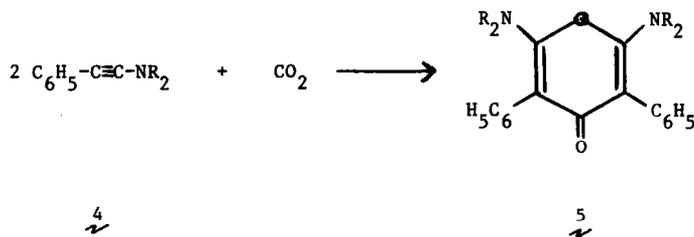
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
8, rue Cuvier - Paris (5e).

(Received in France 10 February 1972; received in UK for publication 14 February 1972)

Nous avons montré que l'anhydride carbonique réagit facilement avec les ynamines 1 ($R' = CH_3$ ou H) pour conduire à des diamides alléniques du type 2, accompagnées selon les cas de faibles quantités d' amino-cyclobuténones du type 3 (1).



Si l'ynamine est substituée par un noyau aromatique ($R' = C_6H_5$), la cycloaddition avec ce très simple hétérocumulène prend, de façon inattendue une toute autre voie (2) et nous décrivons ici les résultats obtenus avec les N,N dialcoylamino-phénylacétylènes 4. Les ynamines 4 (3) reagissent, en effet, en 24 heures à la température ordinaire dans l'acétonitrile et sous pression de CO_2 pour conduire avec d'excellents rendements à des adduits qui mettent en jeu, comme dans le cas du N,N diéthylaminopropyne, deux moles d'ynamine et une mole de CO_2 , mais qui possèdent la structure γ pyronique 5 au lieu de la structure allénique 2.



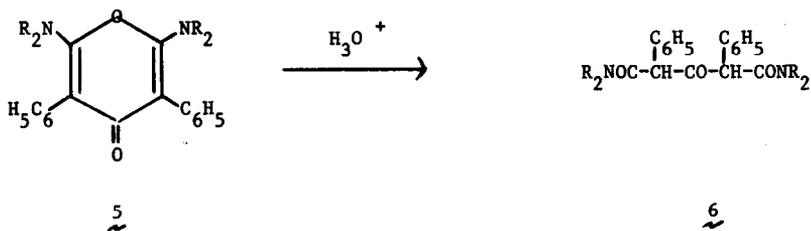
4a : $R = C_2H_5$; 4b : $R = CH_3$

La structure des N,N dialcoyl-diamino-2,6 diphényl-3,5 γ pyrones 5 :

5a [F 146° ; Rdt : 81 % ; IR (CHCl₃) : 1635, 1575, 1560 cm⁻¹ ; RMN (4) (CDCl₃) : 1,05 (t,12H) 3,05 (q,8H) 7,3 ppm (massif,10H) ; UV (éthanol) : 264 nm (ϵ = 27 000), 313 nm (10 000) Spectre de Masse (5) : (70 ev) m/e (intensité relative) 390 (M⁺,38), 362 (12), 290 (12), 262 (19), 200 (11), 173 (66), 158 (43), 145 (6), 130 (11), 89 (34), 72 (36)] , et :

5b [F 220° ; Rdt : 96 % ; IR (CHCl₃) : 1645, 1585, 1565 cm⁻¹ ; RMN (CDCl₃) : 2,7 (s,12H) 7,35 ppm (massif,10H) ; Spectre de Masse : (70 ev) m/e (intensité relative) 334 (M⁺,30), 306 (53), 262 (12), 234 (40), 145 (100), 130 (15), 105 (15), 89 (75), 72 (88)] est compatible avec les données spectrales ci-dessus. En particulier, les spectres IR (1640 cm⁻¹) et de Masse (perte de CO et coupure en ynamine 4 et cétène 8 de départ) excluent toute possibilité d' α pyrone. Cependant ces γ pyrones ne donnent pas de sels avec les acides comme l'acide perchlorique, par exemple, mais sont aisément hydrolysées, à température ordinaire, en 1 heure 30, par une solution d'acide chlorhydrique à 15 %. On obtient par ce traitement, les diamides de l'acide céto-3 glutarique : 6a [F 176° ; Rdt : 85 % ; IR (CHCl₃) : 1750, 1730, 1635 cm⁻¹ ; RMN (CDCl₃) : 1,1 (12H), 3,30 (8H), 5,35 (s,2H), 7,30 ppm (s,10H)] et 6b [F 243° ; Rdt : 56 % IR (CHCl₃) : 1750, 1730, 1645 cm⁻¹ ; RMN (CDCl₃) : 3 (s,6H), 3,03 (s,6H), 5,35 (s,2H), 7,25 ppm (s,10H)]. Le cétodiamide 6b a été identifié à un échantillon d'origine différente (6).

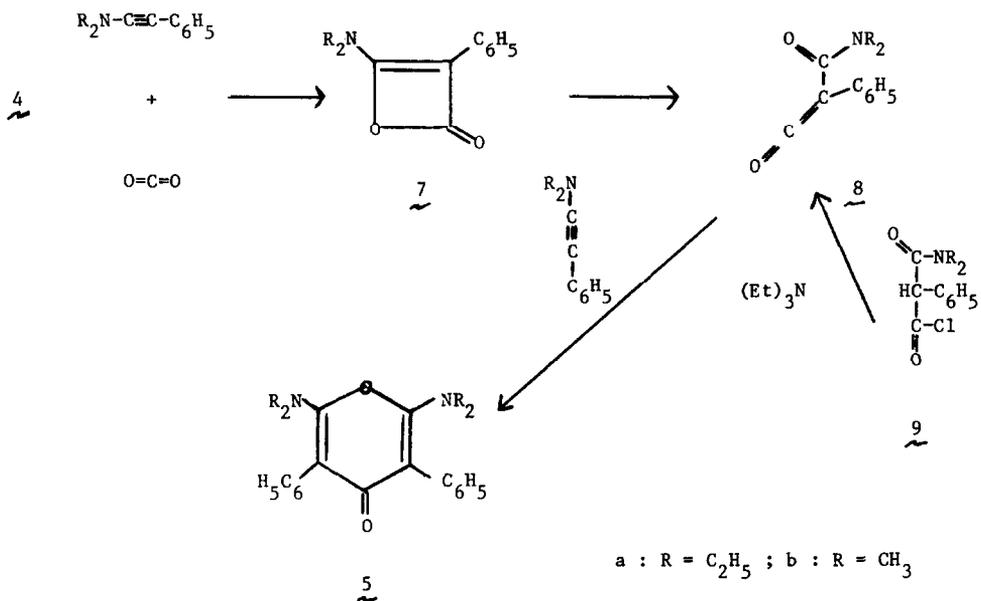
La structure cristalline de ces pyrones a été définitivement établie, dans le cas de 5a, par une analyse aux Rayons X. (7)



6a : R = C₂H₅ ; 6b : R = CH₃

Nous pensons que l'attaque initiale de CO₂ par l'ynamine 4 engendre, comme dans le cas du N,N diéthylamino-propyne une lactone d'énol du type 7 qui se réarrange en cétène 8 sur lequel réagit une deuxième molécule d'ynamine. Mais à ce stade de la réaction n'intervient ni l'un ni l'autre des deux processus postulés au cours de la réaction du N,N diéthylamino-propyne 1 sur CO₂ : ni la cycloaddition sur le carbonyle (qui donne le diamide allénique 2), ni la cycloaddition (2 + 2) sur la double liaison carbone-carbone (qui donne l'amino-cyclo-buténone 3).

L'ynamine réagit dans ce cas sur le cétène par un processus de cycloaddition (2 + 4) mettant en jeu le système conjugué du carbamoyl-cétène 8. (8 \rightarrow 5)



Cette hypothèse est étayée par le résultat de la réaction du cétène 8a (préparé in situ à partir du chlorure d'acide-diéthylamide de l'acide phénylmalonique 9 et de la triéthylamine) : on obtient, en effet, avec un rendement de 50 % la pyrone 5a.

La différence frappante entre les comportements du N,N diéthylamino-propyne 1 et du N,N-diéthylamino phényl acétylène 4 vis à vis de CO₂ est donc liée aux processus de cycloaddition des ynamines sur des cétènes présentant une liaison carbone-carbone électrophile conjuguée. Nous avons entrepris une étude de tels systèmes céténiques et nos premiers résultats sont décrits dans l'article suivant (8).

Bibliographie :

- 1) J. Ficini, J. Pouliquen - J. Am. Chem. Soc. - 93, 3295 (1971).
- 2) J. Ficini - Symposium International Société Chimique Belge, septembre 1971. Division chimie organique, Société Chimique de France, septembre 1971.
- 3) a) J. Ficini, C. Barbara - Bull. Soc. Chim. - p. 871 (1964). p. 2787 (1965).
b) H.G. Viehe - Angew. Chem. Int. Ed. - 6, 767 (1967).
- 4) Varian T60, 60 Mc, Référence interne : Tetramethylsilane.
- 5) Les spectres de Masse ont été enregistrés sur un spectromètre de Masse : R - Mu 6 E, Hitachi-Perkin-Elmer par J. Le Quéré. Laboratoire de Spectrométrie Moléculaire. Paris (5e)
- 6) H.G. Viehe, R. Buyle - Tetrahedron - 24, 3987 (1968). Nous remercions très vivement H.G. Viehe de nous avoir offert un échantillon de cette diamide.

- 7) Nous remercions très vivement le Dr. Streib de l'Université d'Indiana, Bloomington (Indiana), de cette étude qui sera publiée séparément.
- 8) J. Ficini, J. Pouliquen - Tetrahedron Letters. (1972) (ce numéro).