

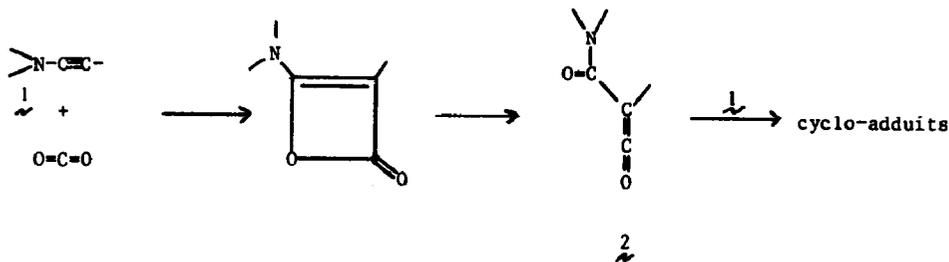
CYCLOADDITION DES CARBAMOYL ET
DES CARBO-ALCOXY-CETENES AVEC LES YNAMINES.

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)

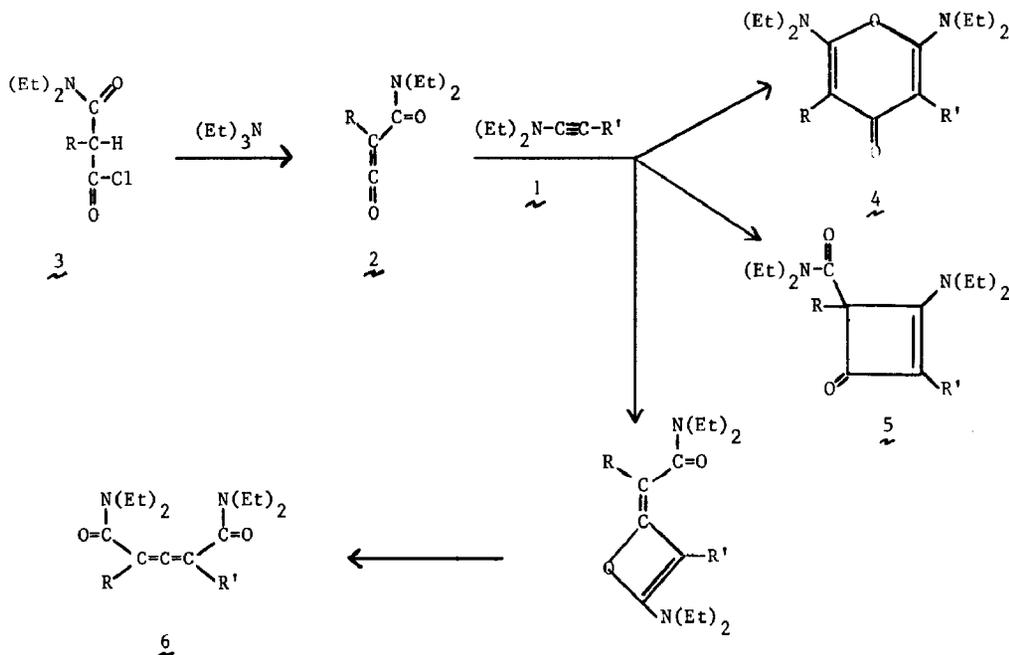
Les cétènes réagissent sur les ynamines selon un processus de cycloaddition très vraisemblablement dipolaire (1a) faisant intervenir le carbonyle ou la double liaison carbone-carbone des cétènes (1). Or, au cours d'une étude sur la réaction des ynamines 1, avec l'anhydride carbonique (2), nous avons postulé la présence de cétènes intermédiaires tels que 2, dans lesquels la liaison éthylénique du cétène, cette fois conjuguée avec une fonction amide, peut donc réagir avec les ynamines, non seulement par cycloaddition (2 + 2), mais aussi (2 + 4).



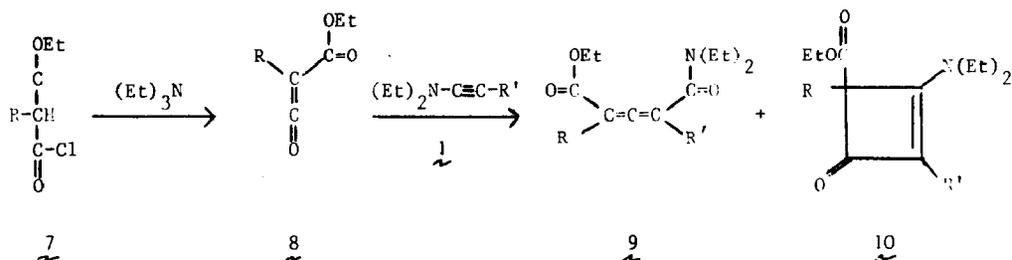
Quelques représentants d'acyl-cétènes sont signalés dans la littérature (3). Ils ne sont généralement pas isolables, sauf s'ils sont substitués par un groupement volumineux, comme par exemple tertio-butyle (4), mais engendrés in situ, ils se comportent comme diènes dans des cycloadditions (2 + 4) de type Diels-Alder (3,5)

Les résultats sont différents lors des cycloadditions polaires des ynamines avec les acyl-cétènes puisqu'il est possible de mettre en évidence les cycloadduits correspondant à 3 processus :

- Cycloaddition sur le carbonyle (qui conduit à des dérivés alléniques du type 6)
- Cycloaddition (2 + 2) sur la double liaison carbone-carbone (qui conduit à des amino-cyclobuténones du type 5.
- Cycloaddition (2 + 4) sur le système éthylénique conjugué (qui conduit à des amino- γ pyrones du type 4).



Les proportions relatives des cycloadduits formés varient selon la structure de l'ynamine et celle de l'acyl-cétène **2** (que ce cétène soit formé, comme intermédiaire par réaction de CO_2 sur les ynamines, ou encore par synthèse indépendante, à partir des chlorures d'acides correspondants ($\underline{3} \rightarrow \underline{2}$ et $\underline{7} \rightarrow \underline{8}$). Nous avons, en effet, opposé les ynamines **1** ($R' = CH_3$ et C_6H_5) (**6**) à différents acyl-cétènes : les carbamoyl-cétènes **2** ($R = CH_3$ et C_6H_5), mais aussi les carbo-éthoxy-cétènes **8** ($R = CH_3$ et C_6H_5).



Nos premiers résultats sont consignés dans le tableau suivant ; on peut remarquer, en particulier, que les γ pyrones sont isolés uniquement dans le cas des carbamoyl-cétènes **2** et, si le cétène est substitué par un groupe phényle.

1	2	Rdt% glo- bal	4			5			6		
			% (a)	E ou F	RMN (b) δ_{CH_3}	% (a)	E ou F	RMN (b) δ_{CH_3}	% (a)	E ou F	RMN (b) δ_{CH_3}
R' = CH ₃	R = CH ₃	70	0	-	-	5	120°/0,005	1,65(s) 1,45(s)	95	(c)	1,90(s)
R' = CH ₃	R = C ₆ H ₅	70	100	140°/0,005	1,80(s)	0	-	-	0	-	-
R' = C ₆ H ₅	R = CH ₃	70	0	-	-	30	-	1,60(s)	70	(c)	2
R' = C ₆ H ₅	R = C ₆ H ₅	50	100	F 146°	-	0	-	-	0	-	-
1	8		10			9					
			% (a)	E ou F	RMN (b) δ_{CH_3}	% (a)	E ou F	RMN (b) δ_{CH_3}			
R' = CH ₃	R = CH ₃	65	5	F 75°	1,70(s) 1,45(s)	95	85°/0,05	1,95(s) 1,85(s)			
R' = CH ₃	R = C ₆ H ₅	65	50	140°/0,01	1,80(s)	50	140°/0,02	2,05(s)			
R' = C ₆ H ₅ (d)	R = CH ₃	70	20	F 83°	1,45(s)	80	(e)	2(s)			
R' = C ₆ H ₅	R = C ₆ H ₅	65	100	F 85°	-	0	-	-			

a) Pourcentages relatifs des cycloadduits (déterminés par RMN).

b) Varian T60, 60 Mc ; solvant : CCl₄, à l'exception de 9 (R' = C₆H₅, R = CH₃) : CDCl₃. Les déplacements chimiques δ (en ppm) sont donnés pour les méthyles caractéristiques : R = R' = CH₃ (Référence interne TMS).

c) Ces dérivés subissent une thermolyse à la distillation, voir ref.(7).

d) Cet essai est réalisé avec (Me)₂N-C≡C-C₆H₅ au lieu de (Et)₂N-C≡C-C₆H₅.

e) Purifié par chromatographie sur colonne. L'acide-amide obtenu par hydrolyse de la fonction ester est cristallisé, F 185°. En I.R., 5 et 10 présentent l'absorption caractéristique (1) (8) des amino-cyclobuténones à 1750 cm⁻¹, tandis que 6 et 9 absorbent à 1960 cm⁻¹ (liaison allénique).

La réaction des ynamines sur les acyl-cétènes 2 et 8 est conduite dans tous les cas, selon le mode opératoire suivant : à une solution 0,8 Molaire d'ynamine 1 dans l'hexane, contenant un excès (25 %) de tréthylamine, on ajoute une quantité stoechiométrique des chlorures d'acides 3 ou 7 (9) (solution 0,8 Molaire dans un mélange hexane/benzène). La réaction est exothermique, elle est terminée en 1 heure et les adduits formés sont purifiés par chromatographie sur colonne, distillation ou cristallisation.

La cycloaddition des carbo-éthoxy et des carbamoyl-cétènes avec les ynamines, constitue donc comme celle de CO_2 , une voie d'accès rapide et particulièrement efficace, à des amino γ pyrones, amino-cyclobuténones et dérivés d'acides alléniques. Avec CO_2 , la formation de l'acyl-cétène et sa cycloaddition sur l'ynamine ont lieu sans que l'on puisse arrêter la réaction au stade du carbamoyl-cétène 2, Ce dernier est donc substitué par le même radical que celui de l'ynamine ($R = R'$), tandis qu'il est possible de varier à la fois ce radical R et le système conjugué électrophile de l'acyl-cétène s'il est engendré par synthèse classique à partir des chlorures d'acides correspondants.

L'étude de cette cycloaddition se poursuit avec d'autres acyl-cétènes. Outre son intérêt synthétique, cette étude met en relief la complexité du mécanisme des cycloadditions des ynamines sur les cétènes.

Bibliographie :

- 1) a) M. Delaunois, L. Ghousez - *Angew. Chem. Int. Ed.* - n°1, 72 (1969).
 b) M.E. Kuehne, P.J. Sheeran - *J. Org. Chem.* - 33, 4407 (1968).
 c) H.E. Truce, R.H. Bury, P.S. Bailey Jr. - *Tetrahedron Letters* - 54, 5651 (1968).
- 2) J. Ficini, J. Pouliquen - *J. Am. Chem. Soc.* - 93, 3295 (1971).
 J. Ficini, J. Pouliquen - *Tetrahedron Letters* - (1972) (ce numéro).
- 3) H. Ulrich - *Cycloaddition, reactions of heterocumulenes* - Academic Press - New-York (1967).
- 4) M.J. Newman, E.A. Zuech - *J. Org. Chem.* - 27, 1436 (1962).
- 5) G. Kleineberg, E. Ziegler - *Monatsh* - 94, 502, 544, 1318 (1963).
- 6) - J. Ficini, C. Barbara - *Bull. Soc. Chim.* - p. 871 (1964) et p. 2787 (1965).
 - H.G. Viehe, - *Angew. Chem. Int. Ed.* - Revue d'ensemble - 6, 767 (1967).
 - Le N,N diéthylamino propyne est commercial : Ets Fluka.
- 7) J. Ficini, J. Pouliquen, J.P. Paulme - *Tetrahedron Letters* - 27, 2483 (1971).
- 8) J. Ficini, C. Barbara - *Tetrahedron Letters* - 52, 6425 (1966).
- 9) Les chlorures d'acides 3 et 7 ont été préparés, soit à partir des esters maloniques correspondants, soit selon (10).
- 10) J. Ficini, A. Dureau - *C.R. Acad. Sciences* - 273, 289 (1971).