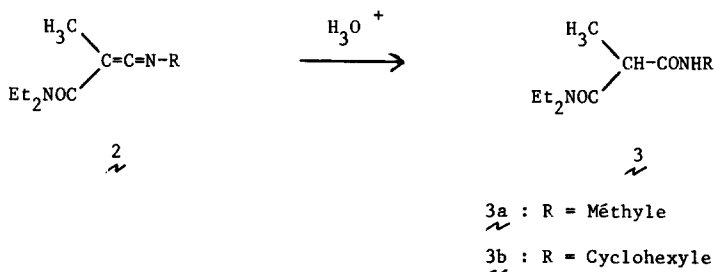
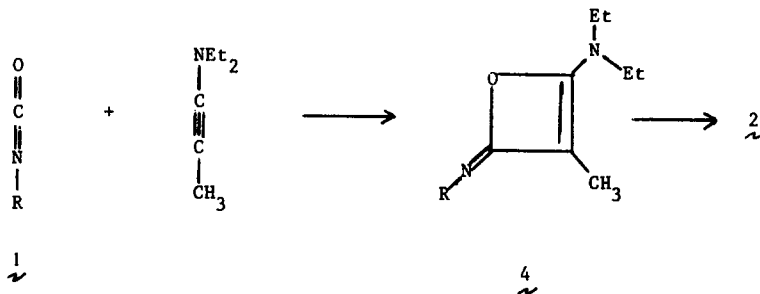


cé par dilution, $-\overset{|}{\text{N}}-\text{H}, 1\text{H}$)] et 3b [$\tau = 119^\circ$; I.R. (CCl_4) 3330, 1660 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) 7,05 ppm (pic large, déplacé par dilution, $-\overset{|}{\text{N}}-\text{H}, 1\text{H}$).]



La réaction des ynamines avec les alcoyl-isocyanates doit suivre le même type de processus que celui que nous avons postulé, dans le cas de cet autre hétérocumulène qu'est l'anhydride carbonique (1). L'attaque initiale de l'ynamine doit conduire au cyclo-adduit 4, très tendu qui se réarrange en acyl cétène-imines 2.



Mais alors que l'acyl-cétène formé par réaction de CO_2 sur une première molécule d'ynamine, réagit in situ sur une deuxième molécule d'ynamine, la réaction s'arrête, par contre, au stade de la cétène-imine avec les alcoyl-isocyanates. [Nous avons observé que les carbamoyl cétène-imines 2 réagissent très lentement avec les ynamines même en présence d'une quantité catalytique d'éthérate de BF_3 , alors que les cétène-imines ne présentant pas de système conjugué électrophile additionnent les ynamines (8).]

Ce processus implique que la première étape de la réaction des isocyanates sur les ynamines soit une cycloaddition mettant en jeu la double liaison carbone-oxygène de l'isocyanate, alors que ces dérivés réagissent très généralement par cycloaddition sur la double liaison carbone-azote (9). C'est également l'atome d'azote qui intervient lors de la réaction

des ynamines sur les aryl-isocyanates (2b,4b,4a). Le processus est donc très différent lorsqu'on s'adresse aux isocyanates substitués par un groupement alcoyle et la formation des carbamoyl cétène-2 imines constitue un exemple original, propre aux ynamines, de cycloaddition sur le carbonyle des alcoyl-isocyanates.

Bibliographie :

- 1) J. Ficini, J. Pouliquen - J. Am. Chem. Soc. - 93, 3295 (1971).
- 2) a) H.E. Truce, R.H. Bury, P.S. Bailey Jr. - Tetrahedron Letters - 54, 5651 (1968).
b) M.E. Kuehne, P.J. Sheeran - J. Org. Chem. - 33, 4407 (1968).
c) M. Delaunois, L. Ghosez - Angew. Chem. Int. Ed. - n° 1, 72 (1969).
- 3) J. Ficini, J. Pouliquen - Tetrahedron Letters - (1972) (ce numéro).
- 4) a) J. Ficini, A. Krief - Tetrahedron Letters - 8, 947 (1968).
b) R. Fucks - Tetrahedron - 26, 2161 (1970).
- 5) J. Ficini, C. Barbara - Bull. Soc. Chim. - 2787 (1965).
H.G. Viehe - Angew. Chem. Int. Ed. - Revue d'ensemble - 6, 767 (1967).
Le N,N-diéthylamino propyne est commercial : Ets Fluka.
- 6) J.U. Piper, M.B. Allard, V. Lee - Abstracts, 162nd Nat. Meeting Am. Chem. Soc. ORGN 103 (1971).
- 7) Varian T60, 60MC - Référence interne TMS.
- 8) L. Ghosez, C. de Perez, - Angew Chem., Int. Ed. - 10, 184 (1971).
- 9) H. Ulrich - Cycloaddition reactions of heterocumulenes - Academic Press - New-York (1967) p. 122.