

REACTION DE QUELQUES ENAMINES AVEC LES CHLORO-5 ENE-3 YNES-1

par Jacques GORE et Alain DOUTHEAU

Département de Chimie Organique, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69-VILLEURBANNE (France)

(Received in France 25 September 1972; received in UK for publication 29 September 1972)

L'alkylation des cétones par réaction de leurs énamines avec un dérivé halogéné a été, depuis les premiers travaux de STORK et collaborateurs (1), extensivement étudiée notamment dans le cas d'halogénures saturés et allyliques (pour revues, voir (2)). Dans le cas d'halogénures propargyliques, HENNION et QUINN ont montré que la réaction conduisait à partir des pyrrolidino cyclopentène et cyclohexène à des cyclopentanones et cyclohexanones $\gamma\delta$ -acétyléniques à l'exclusion de tout produit allénique (3).

L'objet de la présente note est d'exposer nos résultats concernant la réaction de quelques énamines pyrrolidiniques sur les chloro-5 ene-3 ynes-1 1 aisément accessibles à partir de cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques (4). Ces halogénures 1 présentent un double caractère : ils sont à la fois allyliques et vinylogues des chlorures propargyliques avec lesquels ils présentent une certaine similitude de réactivité (5)(6). Cette réaction des énamines avec 1 a été étudiée pour des énamines de cyclanones et pour celle de l'acétylacétate d'éthyle. Deux types de composés ont été obtenus : 2 ou 4 qui résultent d'une substitution directe, 3 ou 5 qui proviennent d'une substitution accompagnée de transposition allylique. Aucun composé de structure vinylallénique n'a été mis en évidence. Le tableau 1 donne les résultats des diverses réactions qui ont été faites selon les conditions expérimentales décrites pour les halogénures propargyliques (3), le mélange 2 + 3 ou 4 + 5 étant isolé par distillation après entraînement à la vapeur. La C.P.V. permet d'isoler les deux isomères de chaque mélange. Dans certains cas, les isomères cis et trans de 2 ont pu être séparés ; par contre, les diverses techniques d'analyse n'ont permis de déceler qu'un seul isomère pour 3.

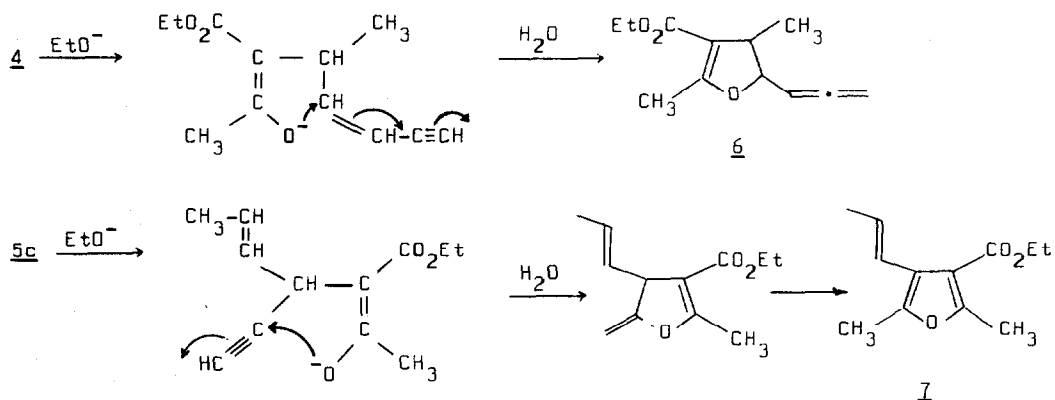
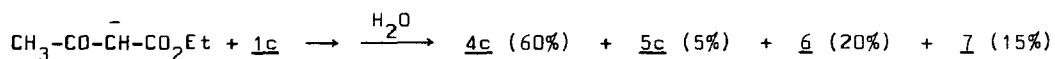
Les structures 2, 3, 4 et 5 ont été démontrées par les techniques spectrales usuelles, l'U.V. permettant notamment de différencier les énynes conjugués ($\lambda_{\max} \approx 225-230$ nm ; ϵ 12000 à 15000) des énynes non conjugués ($\lambda_{\max} \approx 200-205$ nm ; ϵ 1000 à 3000).

Les résultats rassemblés dans le tableau 1 permettent les deux remarques suivantes :

- les pourcentages respectifs des produits d'alkylation directe et d'alkylation avec transposition sont pratiquement indépendants de la structure de l'énamine ;

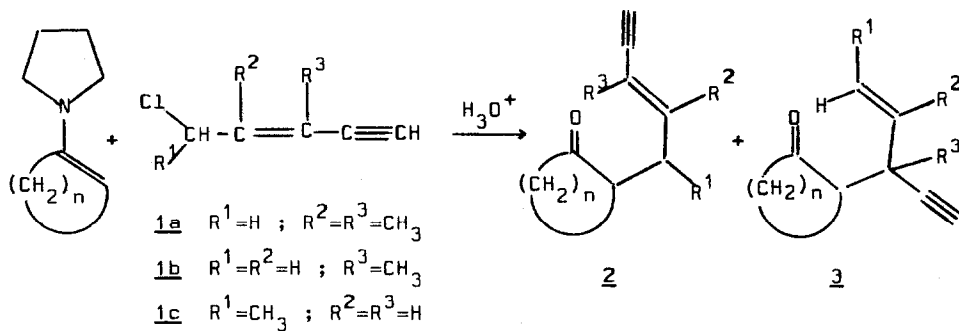
- la structure du chlorényne intervient très nettement. Pour les chlorénynes primaires ($R_1=H$), le produit de substitution directe est obtenu pour plus de 90%. Les chlorénynes secondaires conduisent par contre préférentiellement au produit transposé.

Dans le cas de l'acétylacétate d'éthyle, il était particulièrement aisé de comparer les résultats de l'alkylation via l'énamine à ceux de l'alkylation via le carbanion. La réaction de celui-ci avec le chlorényne primaire 1a conduit à une substitution directe (Rdt 50%). Avec le chlorényne secondaire 1c, un mélange des cétones 4c et 5c est obtenu, accompagné de deux composés hétérocycliques 6 et 7, nés de l'isomérisation de 4c et 5c en milieu basique :

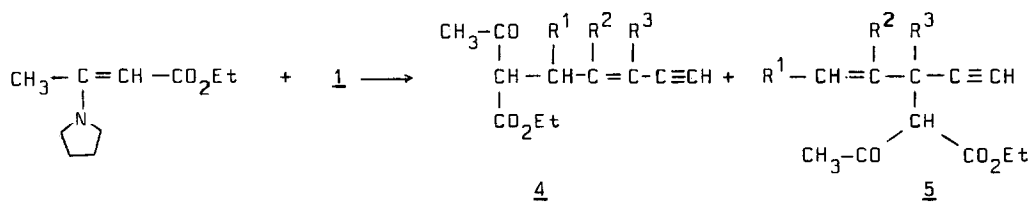


On peut constater que dans ce cas, les produits correspondant à une substitution directe (4c + 6) l'emportent largement sur les produits de substitution avec transposition (5c + 7).

Ce dernier résultat permet d'envisager pour la réaction des énamines avec les chlorénynes 1 un mécanisme de C-alkylation, directe dans le cas des chlorénynes primaires, avec transposition allylique dans le cas des secondaires. Le site de l'attaque des énamines sur le chlorényne serait régi par des facteurs d'ordre stérique qui défavoriseraient l'attaque directe au profit de l'attaque en position allylique dans le cas des halogénures secondaires.



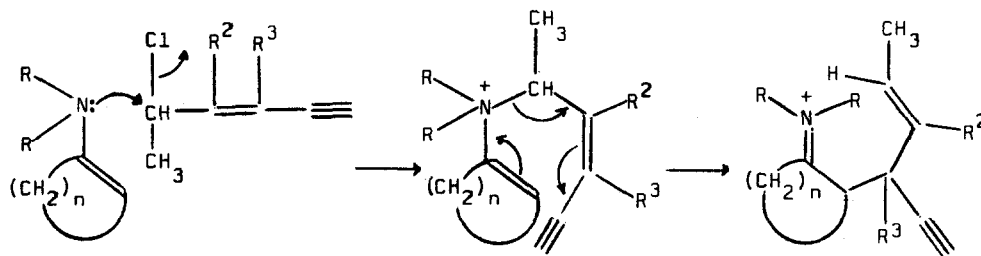
Enamines	chlorényne 1	Rdt % global	% 2	% 3
n=3	<u>1a</u>	40	95	5
n=3	<u>1b</u>	42	92	8
n=4	<u>1b</u>	48	96	4
n=3	<u>1c</u>	50	16	84
n=4	<u>1c</u>	50	12	88
n=3	<u>1d</u>	25	18	82



chlorényne	Rdt %	% 4	% 5
<u>1a</u>	10	95	5
<u>1c</u>	33	10	90

Tableau 1

Un processus de N-alkylation suivi de transposition selon :



permettrait éventuellement d'expliquer la formation des cétones 3 et 5, mais l'obtention de 5 dans la réaction du carbanion de l'acétylacétate d'éthyle sur 1c semble aller à l'encontre d'une telle hypothèse.

Sur le plan de la synthèse, l'intérêt de la réaction des énamines sur les chlorénynes 1 réside dans l'obtention, avec des rendements convenables, de cétones substituées en α par une chaîne insaturée. Ces cétones peuvent servir de point de départ pour la préparation de composés hétérocycliques (par exemple de 6 et 7). L'étude des diverses possibilités de cyclisation est actuellement en cours.

REFERENCES

- 1 - G. STORK, A. BRIZZOLARA, H. LANDESMAN, J. SZMUSZKOWICZ et R. TERRELL
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 207.
- 2 - a) J. SZMUSZKOWICZ, "Advances in organic chemistry : methods and results"
Vol. 4, Interscience, New-York, 1964.
b) A.G. COOK, "Enamines : synthesis, structure and reactions" M. Dekker,
New-York, 1969.
- 3 - G.F. HENNION et F.X. QUINN, J. org. chem., 1970, 35, 3054.
- 4 - a) I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES, R.N. LACEY, J.T. McCOMBIE et R. RAPHAEL
J. chem. Soc., 1945, p. 77
b) M. SANTELLI, thèse d'état, Marseille, Mai 1972.
- 5 - J. GORE et J. P. DULCERE
Chem. Comm., 1972, 866.
- 6 - J.P. DULCERE, M.L. ROUMESTANT et J. GORE
Tetrahedron letters, sous presse.