

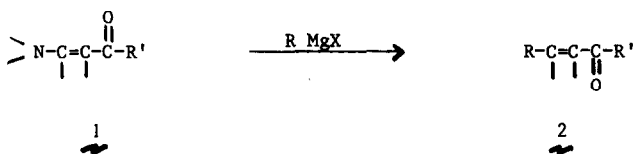
SUR UNE SYNTHÈSE INATTENDUE D'AMINO-3 FURANNES

Jacqueline Ficini, Maurice Claeys, Jean Claude Depezay.

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

(Received in France 9 July 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Les organomagnésiens réagissent sur les énamino-aldéhydes **1** (R' = H) (1c, 1e) et les énamino-cétones **1** (R' = alcoyles) (1a, b, c, d, f) pour donner, après hydrolyse les cétones α-β éthyléniques **2**, avec d'excellents rendements:



Nous avons donc pensé que les énamino-cyclobuténones du type **3** pouvaient conduire par cette même réaction de Bénéry aux cyclobuténones **4** correspondantes:

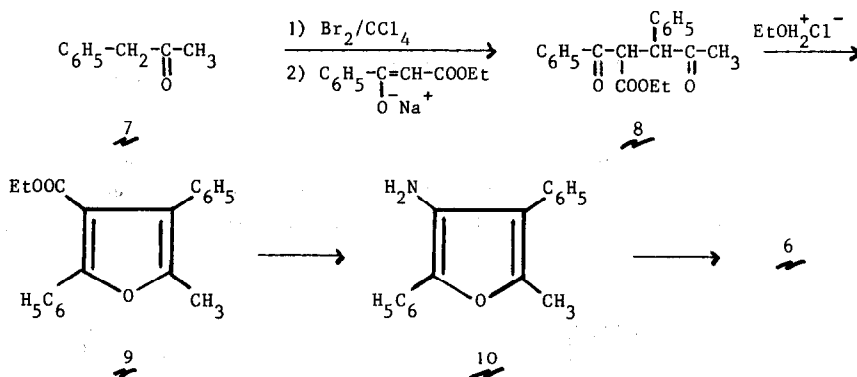


Nous montrons ici que ce n'est pas le cas et que la réaction des réactifs de Grignard sur l'α-amino-3 diphenyl 2-4 cyclobuténone **5**, d'accès facile à partir du N,N diéthylaminophénylacétylène (2) engendre de façon inattendue les amino-3 furannes **6**:

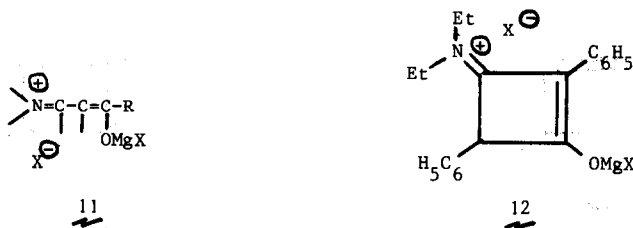


a) R = CH₃ ; b) R = C₂H₅

Alors que les organomagnésiens s'additionnent à -10° sur les énamino-cétones **1**, la réaction doit être conduite sous azote à l'ébullition de l'éther (48 heures) en présence de 2 équivalents de réactifs de Grignard pour que l'énamino-cétone cyclique **5** soit totalement consommée. La réaction terminée, le milieu réactionnel est hydrolysé à 0° par une solution de chlorure d'ammonium additionnée d'ammoniaque. La structure des amino-furannes **6a** [F 63° (EtOH/H₂O); Rdt: 40 %; IR (CCl₄): 1630, 1590 cm⁻¹; RMN (3): 1 (t, 6H), 2,2 (s, 3H), 2,85 (q, 4H), 7,35 (m, 8H), 8 ppm (m, 2H)] et **6b** [F 80° (EtOH/H₂O); Rdt: 45 %; IR (CCl₄): 1630, 1590 cm⁻¹; RMN: 1,15 (m, 9H), 2,6 (q, 2H), 2,9 (q, 4H), 7,3 (m, 8H), 8 ppm (m, 2H)] est compatible avec les données spectroscopiques et l'analyse élémentaire. Elle a été établie sans ambiguïté par identification de **6a** (point de fusion F 63° , spectres de RMN et de masse) avec un échantillon authentique issu de l'alcoylation par l'orthophosphate d'éthyle de l' amino-furanne **10**. L' amino-furanne **10** (E_{0,07} $120-121^\circ\text{C}$) est préparée selon (4) par une réaction de Curtius sur le méthyl-2 furoate d'éthyle **9**: [F 92° (EtOH); IR (CCl₄) 1720 cm⁻¹; RMN: 0,9 (t, 3H), 2,3 (s, 3H), 4 (q, 2H), 7,2 (m, 8H), 7,8 ppm (m, 2H)] dont la synthèse à partir de la phényl-acétone **7** est décrite dans le schéma suivant:

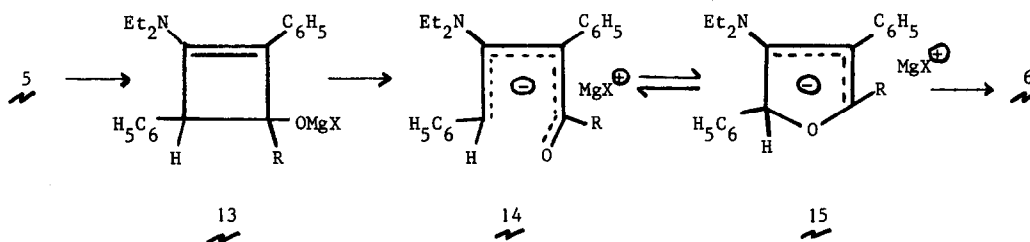


La synthèse magnésienne des amino-3 furannes **6** peut s'interpréter en admettant que, dans une première étape, l'attaque de l'organomagnésien se porte sur le carbonyle de l' amino-cyclobuténone **5** (processus 1-2), alors qu'elle a lieu en 1-4 avec les énamino-cétones acycliques **1**. Mais il est très vraisemblable que l'attaque 1-4 des organomagnésiens sur **1** soit en fait une attaque 1-2 sur l'ion immonium **11** formé dans une première étape par réaction de **1** sur l'entité électrophile du réactif de Grignard (1e):



On voit alors que la formation de l'ion immonium 12 à partir des systèmes cycliques 5 doit être défavorisée par la gêne stérique importante du groupe diéthylammonium avec les groupes phényles volumineux.

L'attaque du carbonyle de 5 qui conduit à l'alcoolate 13 est suivie alors d'une rupture du cycle cyclobuténique tendu pour engendrer l'énolate 14 en équilibre avec 15 et dans ces conditions opératoires (ébullition de l'éther, 48 heures) l'énolate 15 doit être capable de s'aromatiser en furanne 6 par expulsion d'un ion hydrure (15 → 6):



Les travaux se poursuivent pour tenter de prouver l'exactitude de ce mécanisme.

Bibliographie:

- 1) a) E. BENARY - Chem. Ber. - (1930), 63, 1573. (1931), 64, 2543.
 b) N.K. KOCHETKOV - Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk (1953), 991. (1954), 47.
 c) C. JUTZ - Chem. Ber. - (1958), 91, 850, 1867.
 d) T. CUVIGNY, H. NORMANT - Bull. Soc. Chim. - (1960), 515.
 e) J. FICINI, H. NORMANT - Bull. Soc. Chim. - (1964), 1294.
 f) A. PASTEUR, H. RIVIERE, B. TCHOUBAR - Bull. Soc. Chim. - (1965), 328.
- 2) J. FICINI, C. BARBARA - Tetrahedron Letters - (1966), 52, 6428.
 W.E. TRUCE, R.H. BAORY, P.S. BAILEY - Tetrahedron Letters - (1968), 54, 5651.
- 3) Les spectres de RMN ont été pris dans CCl_4 sur un appareil Varian T 60 (60 Mc) référence interne T.M.S.
- 4) H.B. STEVENSON, J.R. JOHNSON - J. Am. Chem. Soc. - (1937), 59, 2525.