

ACTION DES CETENES

SUR LES DIAMINO-1,2 ETHYLENES

Lucette Duhamel, Pierre Duhamel et Gérard Plé

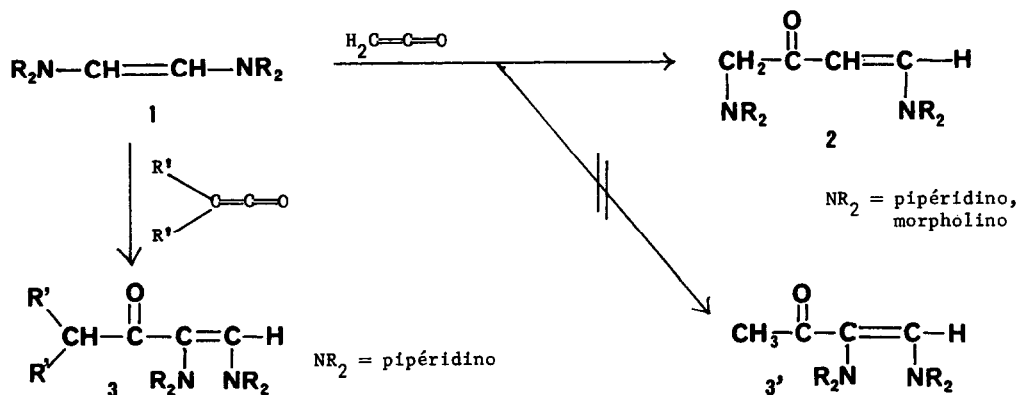
Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen

76130 - Mont-Saint-Aignan, France

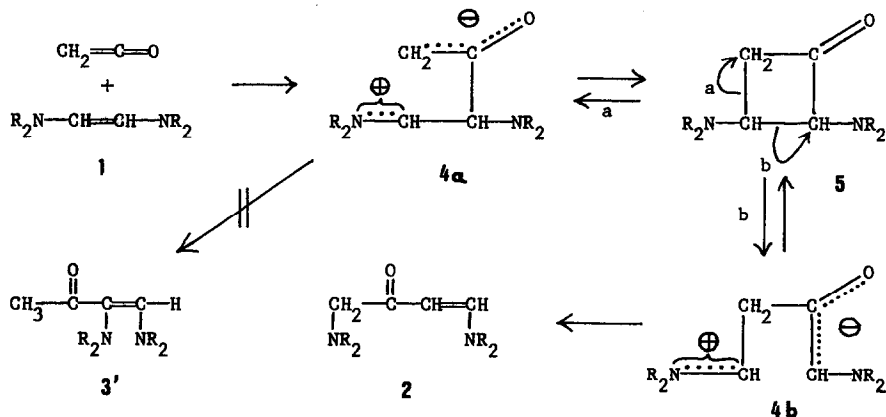
(Received in France 17 October 1973; received in UK for publication 23 November 1973)

Nous décrivons l'action de plusieurs cétènes, $R'_2C=C=O$ ($R' = H, CH_3, C_6H_5$) sur les diaminoéthylènes **1** (**1**, **2**).

Le cétène ($R' = H$) permet d'obtenir, avec d'excellents rendements, une β -énaminocétone **2**, sans trace de produit d'acylation **3'** (tableau I) (**3**). Ses homologues bisubstitués, par contre, conduisent uniquement aux ènediamines acylées **3** (tableau II) (**4**) :



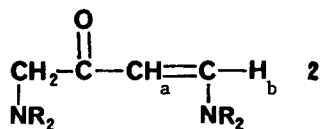
Par analogie avec les travaux effectués sur les énamines (**5**), on peut envisager, dans le cas du cétène ($R' = H$), la cyclisation de l'ion dipolaire **4a** en cyclobutanone **5**, dont l'ouverture conduit à **2**, par l'intermédiaire de l'ion dipolaire **4b** (ou d'une forme énolique non représentée) :



Nous avons vérifié que la formation de **2** ne provenait pas de l'isomérisation de **3'** ; en effet, la réaction du cétène sur le diaminoéthylène **1**, en présence de 20 % d'ènediamine acylée **3'** (obtenue par une voie indépendante (1) (6) (7)) conduit à la β -énaminocétone **2**, accompagnée de **3'** inchangé.

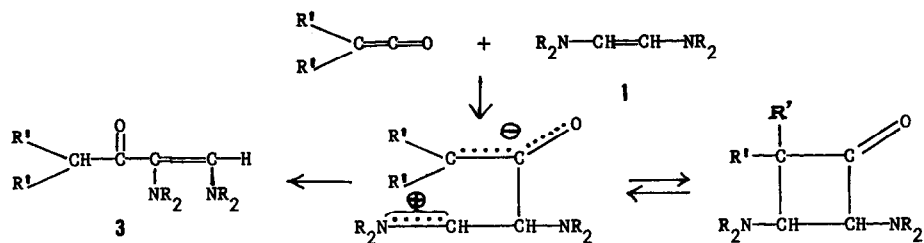
TABLEAU I (9)

DIAMINO-1,4 BUTENES-1 ONES-3



NR ₂	Eb° C/mmHg (F° C)	Rdt %	I R cm ⁻¹	R M N δ ppm			
				N-CH ₂	=C-H		
					H _a	H _b	J _{ab}
	165/0,7	83	1660 1570	3,05 (s)	5,5 (d)	7,7 (d)	14
	(106)	86	1650 1560	3,05 (s)	5,8 (d)	7,9 (d)	14

Dans le cas des cétènes ramifiés, les résultats s'interprètent par un transfert de proton au niveau de l'ion dipolaire initial, éventuellement en équilibre avec une cyclobutanone:



Des ènediamines acylées, de type **3**, ont été également préparées récemment par amination des α -amino β -cétacétals (7).

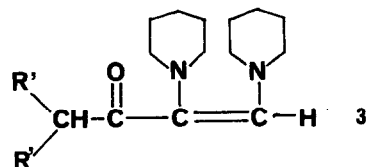
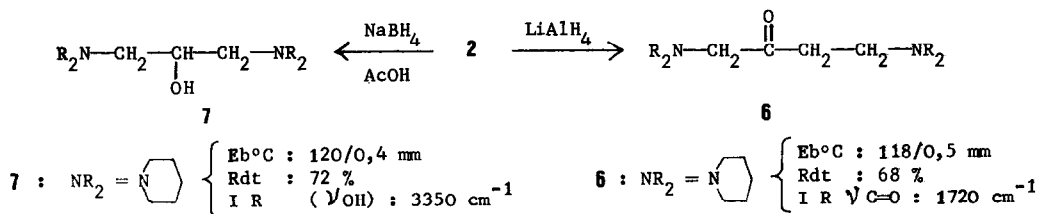


TABLEAU II (9)

ENEDIAMINES ACYLEES

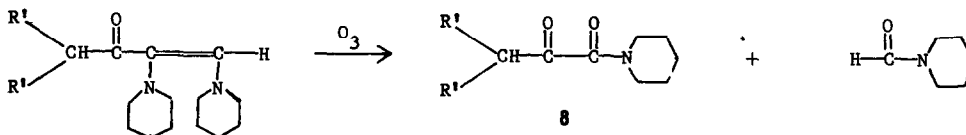
R'	Eb°C/mmHg ou (F°C)	Rdt %	I R cm ⁻¹	R M N δ ppm =C-H
CH ₃	155/1 (54)	73	1640 1580	6,85 (s)
C ₆ H ₅	(174)	78	1640 1570	7,05 (s)

Les β -énaminocétones **2** ont été réduites en diaminocétones **6** par LiAlH₄, selon une addition -1,4, et en diaminoalcools **7** par NaBH₄, en présence d'acide acétique :



Une seconde réduction de la cétone **6** par LiAlH₄ conduit à l'alcool **7**.

Les ènediamines acylées **3** ont été oxydées par l'ozone à -50°C, dans le chloroforme, en α -cétamides **8**, d'accès difficile (8) (**8** : R' = CH₃ ; Eb : 108°/0,5 mm ; Rdt : 52 % et R' = C₆H₅ ; F = 106°C ; Rdt : 57 %) :



N O T E S

- (1) G. PLE, Thèse ès Sciences Physiques, Rouen 1972.
- (2) Les diaminoéthylènes **1** ont été préparés selon : L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et G. PLE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 4423.
avec les modifications suivantes :
A une suspension de 6,5 g (0,17 M) de LiAlH_4 dans 300 ml d'éther anhydre, agitée et refroidie dans la glace, on ajoute en une demi-heure, 63 g (0,22 M) de $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CH-CO-NC}_5\text{H}_{10}$, dissous dans 1 litre d'éther anhydre. Après un reflux de 8 heures et un contact d'une nuit à température ambiante, on hydrolyse par addition lente de 80 g de glace. La phase étherée est séparée du précipité d'alumine, qui est lavé par agitation avec 3 fois 200 ml d'éther, puis essoré et rincé par 100 ml d'éther.
Toutes les phases étherées rassemblées sont séchées sur MgSO_4 . Après évaporation, on distille 32 g de dipipéridino-1,2 éthylène **1**. Eb : $92^\circ\text{C}/0,4$ mmHg - Rdt : 75 %.
- (3) On fait barboter le cétène, préparé par pyrolyse de l'acétone (VOGEL, Practical Organic Chemistry, 3ème édition 1959, Longmans Londres, p. 372) dans une solution de 0,02 M de **1**, dans 100 ml d'éther anhydre à 0°C .
- (4) Le diméthylcétène a été préparé selon Organic Reactions, 9ème édition, John Wiley and sons, I N C, New York 1964, vol. III, p. 135.
- et le diphenylcétène selon R. HUISGEN, Chem. Ber. 1969, 102, 3391.
Ils sont ajoutés, sous atmosphère d'azote (0,03 M dans 30 ml d'éther anhydre) à une solution de 0,02 M de **1** dans 100 ml d'éther anhydre, maintenue à 0°C .
- (5) S. HÜNIG et H. HOCH, Chem. Ber. 1972, 105, 2197, 2216 et 2660.
- (6) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et G. PLE, Tetrahedron Letters (ce numéro).
- (7) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et V. TRUXILLO, Tetrahedron Letters (ce numéro).
- (8) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J.-L. KLEIN, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2517.
- (9) R M N : R 12 Perkin Elmer, 60 Mcycles,
 CDCl_3 , référence interne TMS, J cps
I R : Infracord 237, Perkin Elmer.
 film (ou nujol pour les solides).
F : KÖFLER; les points de fusion sont donnés à titre indicatif.