

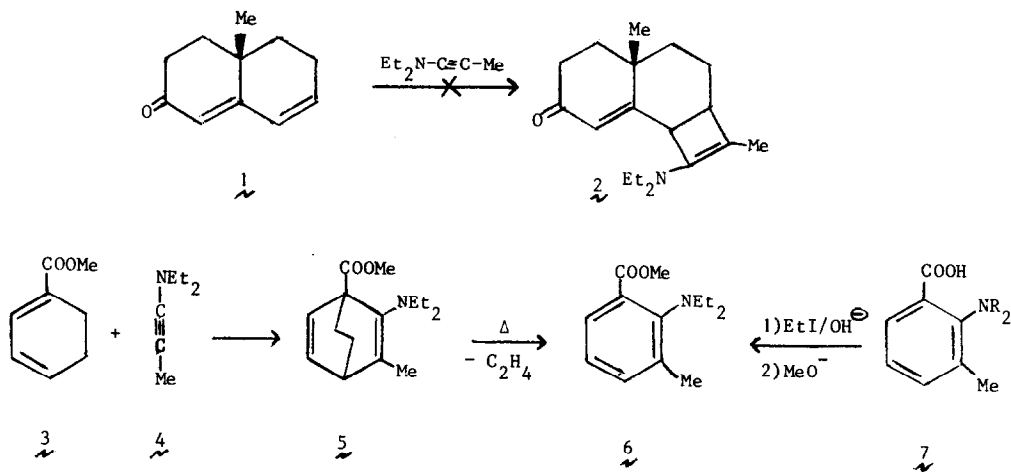
CYCLOADDITION D'YNAMINES
AVEC LES ESTERS BIETHYLENIQUES CONJUGUES.

Jacqueline Ficini, Annie Duréault, Gilbert Revial, Anne Marie Touzin.

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

(Received in France 4 February 1974; received in UK for publication 12 February 1974)

Nous décrivons dans cet article, les premiers exemples de cycloaddition des ynamines avec les systèmes diéniques électrophiles. La facilité avec laquelle les oléfines électrophiles [énones (1), esters (2) et nitriles (3) α - β éthyléniques] réagissent avec les ynamines permettait de penser que l'utilisation de diènes électrophiles convenablement choisis, pourrait offrir de nouvelles perspectives en synthèse. Or, nos premiers essais n'ont pas été concluants, puisque l'étape clef d'une approche de la Santonine qui faisait intervenir la réaction du N,N diéthylamino propyne (4) sur la diénone transoïde 1 (5) n'a pas conduit au cycloadduit 2 attendu, mais à quelques polymères accompagnés des produits de départ récupérés :



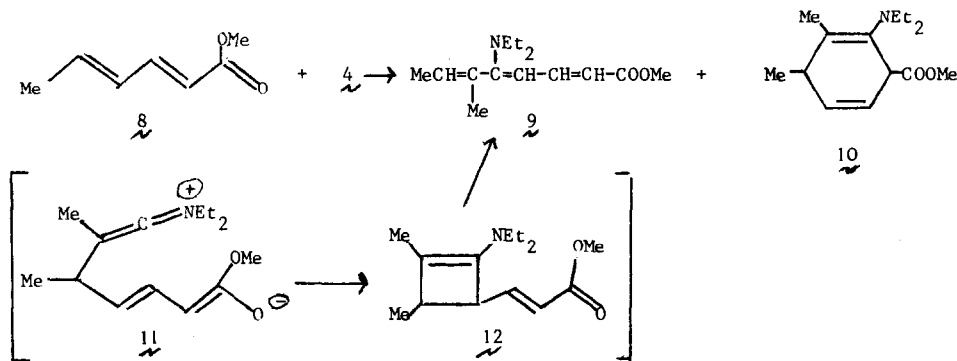
a : R = H ; b : R = Et

Schéma I

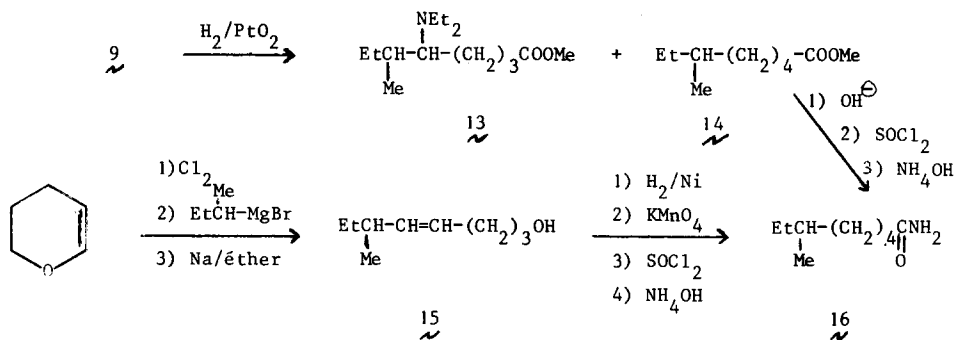
Si par contre, l'on s'adresse à l'ester cyclohexadiénique 3 (6), figé quant à lui dans une conformation cis-oïde, la réaction avec cette même ynamine (15 % excès) a bien lieu dans l'acétonitrile (150 h, 70°, sous azote) pour conduire au cycloadduit 5 :

$[E_{O,02}$ 70-71° ; Rdt : 50 % ; IR (film) 1740 (forte), 1660 et 1610 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) (7), 1,7 (s,3H), 3,7 (s,3H), 6,2 (d_1 de d_2 $J_1 = 7,5$ Hz, $J_2 = 6$ Hz), 6,55 (d_1 de d_3 $J_1 = 7,5$ Hz, $J_3 = 2$ Hz) ppm] accompagné d'environ 5 à 10 % de l'amino-ester aromatique 6 (évaluation RMN) dérivant de 5 par perte d'éthylène (retro Diels-Alder). Cette réaction d'Alder-Rickert (8) est plus importante si l'on porte l'acétonitrile à l'ébullition pour accélérer la vitesse de la cycloaddition ; elle est complète en 20 h à 140° (xylène) et conduit à 6 pur : $[E_{O,02}$ 70-71° ; Rdt : 75 % ; IR (film) 1730 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) : 1 (t,6H), 2,3 (s,3H), 3,1 (q,4H), 3,8 (s,3H), 7,1 (m,3H) ppm] identifié (E, IR, RMN) à un échantillon préparé à partir de 7a commercial (voir Schéma I). Le point de fusion (F 70°) du mélange des amino-acides 7b dérivant des esters 6 d'origine différente ne présente pas de dépression.

La réaction de 4 a également lieu avec le sorbate de méthyle 8 dont le motif diénique mobile, n'est pas figé comme 3 dans une conformation cisoïde, ni comme 1 dans une conformation transoïde. Elle engendre, dans ce cas, non seulement le produit de cycloaddition de type [2 + 4] : 10 : $[E_{O,03}$ 67-68° ; Rdt : 30 % dans THF (48 h reflux) et 12 % dans acétonitrile (15 h reflux) ; IR (film) 1740 cm^{-1} ; UV (cyclohexane) λ_{max} 247 (ϵ 1800) nm ; RMN (CCl_4) 1,2 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 1,8 (s,3H), 3,6 (s,3H), 5,4 à 5,9 (m,2H) ppm] mais aussi l'amino-ester triénique 9 : $[E_{O,03}$ 106-110° ; Rdt : 30 % dans THF et 50 % dans acétonitrile ; IR (film) 1700, 1600, 1540 cm^{-1} ; UV (cyclohexane) 345 (ϵ 30000) nm ; RMN (CCl_4) : 1,1 (t,6H), 1,8 (m,6H), 3,2 (q,4H), 3,6 (s,3H), 5,05 (d_1 , $J_1 = 11$ Hz, 1H), 5,3 (d_2 , $J_2 = 15$ Hz), 5,5 (m)($d_2 + m$, 2H), 7,2 (d_2 de d_1 , $J_2 = 15$ Hz, $J_1 = 11$ Hz, 1H) ppm]



La structure de 9 est en accord avec les données physico-chimiques (9) ; elle a été établie par hydrogénation catalytique de 9 (H_2 , 100 atm, Pd/C dans THF, 50°) qui conduit à l'amino-ester saturé 13 : $[E_{O,3}$ 86° ; Rdt : 40 % ; IR (film) 1740 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) 3,6 (s,3H) ppm] accompagné de son produit d'hydrogénolyse 14 : $[E_{12}$ 94° ; Rdt : 25 % ; IR (film) 1740 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) 3,6 (s,3H) ppm] et par identification de l'amide 16 (F 91°) dérivée de 14 avec un échantillon authentique [Litt (10) : F 91°] issu de 15 (E_{12} 94°-97°) préparé selon (10) à partir du dihydropyranne (voir Schéma II) :



L' amino-ester triénique 9 doit être engendré par ouverture du cycle de l' amino-cyclobutène intermédiaire 12 formé par l' intervention inattendue d' une cycloaddition de type [2 + 2] à partir de l' ion dipolaire 11 particulièrement bien stabilisé par délocalisation de la charge négative. Ce processus que nous pensions observer lorsque le système diénique est transoïde comme avec la diènone 1 prend même le pas, avec le sorbate de méthyle, sur le processus de cycloaddition de type [2 + 4], dont le caractère ionique est moins prononcé, lorsqu' on augmente la polarité du solvant (9/10 = 1 dans le THF ; 9/10 = 4 dans CH₃CN).

Bibliographie :

- 1) J. Ficini, A. Krief - Tetrahedron Letters - 1427 et 1431 (1969).
J. Ficini, A.M. Touzin - Tetrahedron Letters - 2093 (1972).
- 2) J. Ficini, A. Krief - Tetrahedron Letters - 885 (1970).
- 3) J. Ficini, A.M. Touzin - Bull. Soc. Chim. - 379 (1972).
- 4) Le diéthylamino propyne est commercial : Ets Fluka - Suisse.
- 5) F.D. Gunstone, R.M. Heggie - J. Chem. Soc. - 1437 (1952)
- 6) C.A. Grob, M. Okta, E. Renk, A. Weiss - Helv. Chim. Acta - 41, 1194 (1958).
- 7) Varian T 60, 60 Mc, référence interne Tétraméthylsilane.
- 8) K. Alder, H.F. Rickert - Ann. - 524, 180 (1936) - Ber. - 70, 1364 (1937).
- 9) L'analyse élémentaire de ce dérivé ainsi que celles des produits décrits dans cet article sont correctes.
- 10) L. Crombie, S.H. Harper - J. Chem. Soc. - 2685 (1950)