

REACTIONS DE QUELQUES DIENES AVEC LE PYRUVATE D'ETHYLE EN PRESENCE DE $AlCl_3$

Krzysztof Jankowski et Rhéal Luce

Département de Chimie, Université de Moncton, Moncton, N.-B., Canada

(Received in France 25 April 1974; received in UK for publication 2 May 1974)

Les acides de Lewis peuvent être utilisés comme catalyseurs dans la condensation de Diels-Alder (1-3). Nous avons introduit le chlorure d'aluminium anhydre, en tant que catalyseur, dans la réaction entre quelques diènes et le pyruvate d'éthyle.

La condensation du pyruvate d'éthyle sur le trans-pentadiène-1,3 en présence d'une mole de $AlCl_3$, en benzène, a donné un mélange de trois produits identifiés à l'aide de r.m.n.: le diméthyl-2,6 éthoxycarbonyl-6-dihydro-5,6 [2H]-pyranne-cis (1c) p.é. 109-11°/15 mm, 25%; le diméthyl-2,6 éthoxycarbonyl-6-dihydro-5,6 [2H]-pyranne-trans (1t) p.é. 124°/17 mm, 12%; et le diméthyl-2,6-éthoxycarbonyl-6 [2H]-pyranne (2) p.é. 102-8°/28 mm, 40%. La même condensation avec le trans-méthoxybutadiène donne seulement le méthyl-6 éthoxycarbonyl-6 [2H]-pyranne (3) p.é. 97-9°/0.15 mm, 45% (Tableau 1).

La rotation autour de la liaison entre les deux fonctions carbonyles du pyruvate, qui peut mener à deux états de transition cisofide et transofide (4), n'est pas complètement libre en présence du $AlCl_3$, ce qui doit favoriser un arrangement cisofide. Le spectre i.r. (Perkin-Elmer, 467) du pyruvate d'éthyle en présence de $AlCl_3$ en chlorure de méthylène (mole:mole) démontre l'apparition d'une nouvelle bande à 1645 cm^{-1} absente dans le spectre du pyruvate seul. Ceci, en plus d'un léger déplacement hypsochromique ($5-10\text{ cm}^{-1}$) des bandes carbonyles, signifie que le complexe est formé (5).

L'action du $AlCl_3$ dans une réaction consiste dans l'activation du diénophile (sans catalyseur, il n'y a pas de réactions) et de la complexation d'un diénophile.

Les produits 2 et 3 proviennent de la perte d'hydrogène ou du méthanol à partir des produits primaires de la condensation, soit du type 1c, soit 1t.

Cette réaction dépend du catalyseur AlCl_3 , ainsi de la température, de sa durée et du solvant utilisé et ressemble à une décomposition d'Alder-Rickert (6,7). Une condensation des diènes et du pyruvate d'éthyle en présence du AlCl_3 , mais sans solvant, a donné, une fraction polymérique non identifiée en plus des produits 2 (32%) ou 3 (30%).

L'analyse détaillée de système du dihydro-5,6 [2H]-pyranne a été l'objet de quelques travaux (8-10). L'étude d'interconversion conformationnelle des produits lc et lt (l'équilibre fortement déplacé vers la gauche par l'interaction 1,3-diaxiale) a été basée sur les constantes de couplage (Tableau 1). Les constantes de couplage, $J_{2,3}$ surtout, supportent nos propositions conformationnelles. Nous avons observé $J_{2,3}$ de l'ordre de 2.0-2.4Hz ce qui place l'hydrogène H-2 en position axiale. Les constantes de couplages allyliques ($J_{2,4}$ et $J_{3,5}$) et oléfiniques ($J_{3,4}$) observées sont typiques (9-11). Pour le couplage allylique, l'attribution exacte de J est difficile à cause de la magnitude (semblable) de couplage du proton H-3 avec le proton H-5a et H-5e (1J présentée comme une somme). La constante de couplage homoallylique $J_{2,5}$ a été également présentée comme une somme.

Les signaux des protons H-2, H-3, H-4 et H-5 localisés entre 7.2 et 7.7 ppm, et les constantes de couplages vicinales de l'ordre de 5.7-8.8Hz, caractérisent bien les spectres des composés 2 et 3 (12).

La fragmentation principale (Hitachi RMU-6D) de produits lc, lt, 2 et 3 correspond à l'aromatisation successive de la molécule avec une perte du groupement carboéthoxy ($M^+ - 73, -15, -2H$) (13).

1. R.C. Bansal, A.W. McCulloch et A.G. McInness. *Can. J. Chem.*, **47**, 2391 (1969); A.W. McCulloch, B. Stanownik et A.G. McInness. *Chemistry in Canada*, Oct., 46 (1966); Sept., 36, 77 (1967).
2. J. Sauer et J. Kredel. *Tetrahedron Letters*, 731 (1966).
3. T. Kojima et T. Inukai. *J. Org. Chem.* **36**, 924 (1971). H. Wollweber Diels-Alder-Reaktion. Georg Thieme Verlag. Stuttgart, 1972, 118, 126-31. K.N. Houk. *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4092, 4094 (1973).
4. A. Zamojski et J. Jurczak. *Tetrahedron*, **28**, 1905 (1972).
5. K. Nakamoto. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. J. Wiley and Sons, Inc., New York (1963), p.216. Voir aussi: J. Lewis et C. Oldham. *J. Chem. Soc.*, 1456 (1966); J. Lewis, R.F. Long et C. Oldham. *J. Chem. Soc.*, 6740 (1965); R. Aubin et R. Rivest. *Can. J. Chem.*, **36**, 915 (1958).
6. K. Alder et H.R. Rickert. *Ber.*, **70B**, 1354 (1937).
7. K. Alder et H.R. Rickert. *Ger.* **709**, 129, July 3, 1941; U.S. 2,351, 311, June 13, 1944.
8. A. Zamojski, A. Konowal et J. Jurczak. *Roczniki Chem.*, **44**, 1981 (1970).

9. K. Jankowski et J.E. Couturier. *J. Org. Chem.*, **29**, 3997 (1972).
 10. O. Achmatowicz, J. Jurczak, A. Konował et A. Zamojski. *Org. Magn. Resonance*, **2**, 55 (1970).
 11. E.W. Garbish, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5561 (1964); *J. Org. Chem.*, **27**, 4249 (1962); D.W. Cameron, D.G.I. Kingston, N. Sheppard et L. Todd, *J. Chem. Soc.*, 98 (1964).
 12. L.M. Jackmann et S. Sternhell. *Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*. Pergamon Press, 2nd Edition, 1969, New York, p.342.
 13. Ce travail a été supporté par le CNR du Canada et par le CR de l'Université de Moncton. Nous remercions le Dr. J. Israeli et J.E. Couturier, Université de Moncton, pour une collaboration.

Tableau 1

Données r.m.n. des produits 1c, 1t, 2, 3 (CDCl₃, 10%, Varian HR-220)

#/δppm	H-2	H-3	H-4	H-5a	H-5e	H-5	CH ₃ -2	CH ₃ -6	CH ₂	CH ₃
<u>1c</u>	3.58	5.35	5.57	1.94	2.01	-	1.04	1.48	4.21	1.35
<u>1t</u>	3.49	5.42	5.63	1.94	2.06	-	0.99	1.52	4.19	1.37
<u>2</u>	-	7.26	7.35	-	-	7.57	2.14	1.67	4.42	0.97
<u>3</u>	7.53	7.22	7.31	-	-	7.61	-	1.68	4.21	1.18

/J _{Hz}	2,3	3,4	4,5a	4,5e	4,5	5a,5e	2,4	3,5	2,5	CH ₂ ,CH ₃	CH ₃ -2,2
<u>1c</u>	2.4	10.3	1.8	4.5	-	-8.3	-2.0	3.8	2.9	8.2	7.5
<u>1t</u>	2.0	10.4	2.3	5.0	-	-8.3	-1.0	4.2	3.4	8.2	7.4
<u>2</u>	-	5.7	-	-	8.8	-	-	1.5	-	7.3	-
<u>3</u>	6.3	6.0	-	-	8.2	-	1.0	1.2	0.4	7.2	-



R=CH₃ 2
 R=H 3

R₁=COOEt
 R₂=CH₃