

METALATION ET ALKYLATION DES N-ALLYLCARBAZOLES. β -ALKYLATION D'ALDEHYDES ET DE CETONES "MASQUEES".

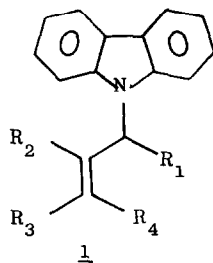
Marc JULIA, Alain SCHOUTEETEN et Mlle Michèle BAILLARGE

E.N.S. Laboratoire de Chimie (associé au CNRS n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 10 July 1974; received in U^A for publication 16 August 1974)

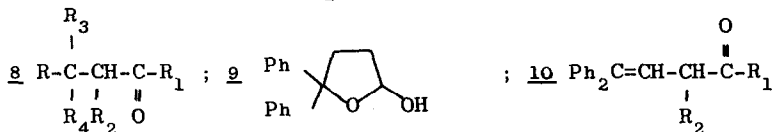
Il est bien connu que les allylamines sont isomérisées par les bases en énamines (1). Certaines énamines aromatiques ont pu être métalées et alkylées en α (2,3). L'alkylation en α d'allylamines métalées constituerait une méthode de synthèse de dérivés carbonylés par greffage d'une chaîne en β du carbonyle. Comme les allylamines aromatiques sont isomérisées plus facilement que les aliphatiques (1c), que l'encombrement stérique autour de l'azote devrait orienter la réaction en α comme il a été montré (4) dans l'alkylation des anions de propénylamine et que le α -diméthylallylcarbazole a pu être alkylé préférentiellement en α (5), divers allylcarbazoles I(a-e) ont été préparés et étudiés.

Le tableau rassemble les résultats de la métallation suivie par la décomposition à D₂O (avec les contrôles nécessaires) et l'alkylation par les chlorures de type primaire, secondaire et benzylique ou allylique. On remarque que la présence de groupes méthyles ralentit plus ou moins la métallation sans l'empêcher mais gêne la substitution. Celle-ci se fait en α avec une grande sélectivité (s) La benzophénone a donné des résultats analogues : (avec 1a 85% s=71 ; avec 1b 75% s=100 ; avec 1c 80% s=87); l'acétone et 1a 61% s=62. La préférence pour la position α est moindre.



- a) $R_1=R_2=R_3=R_4=H$
- b) $R_1=CH_3$; $R_2=R_3=R_4=H$
- c) $R_2=CH_3$; $R_1=R_3=R_4=H$
- d) $R_3=CH_3$; $R_1=R_2=R_4=H$
- e) $R_3=R_4=CH_3$; $R_1=R_2=H$

- 2 (carbazole N)- $CR_1=CR_2-CHR_3R_4$; 3 [(carbazole N)- $CR_1-CR_2-CR_3R_4$]⁻ ;
- 4 (carbazole N)- $CRR_1-CR_2=CR_3R_4$; 5 (carbazole N)- $CR_1=CR_2-CRR_3R_4$;
- 6 (carbazole N)- $CR_1-CR_2=CR_3R_4$; 7 (carbazole N)- $CR_1=CR_2-CR_3R_4-C(OH)Ph_2$



	Temps de métallation (h)	1 ⁺	2 ⁺ (%cis)	R	4(α)	5(δ)	alkylation totale (%)	s% ⁺⁺ $\frac{100\delta}{\delta+\alpha}$
<u>1a</u>	1,5	25	75(85)	n-Bu	6	80	86	93
				i-Pr	3	80	83	96
				Ph-CH ₂	5	75	80	93
<u>1b</u>	1	15	85(90)	n-Bu	0	85	85	100
				i-Pr	0	72	72	100
				Ph-CH ₂	0	45	45	100
<u>1c</u>	2,5	40	60(90)	n-Bu	0	70	70	100
				i-Pr	0	70	70	100
				Ph-CH ₂	0	70	70	100
<u>1d</u>	4	80	20(80)	n-Bu	14	20	34	59
				i-Pr	0	26	26	100
<u>1e</u>	15	100	0	n-Bu	12	15	27	55
				i-Pr	0	6	6	100
				δ-diméthyl allyl	3	23	23	87(réf.5)

Métallation par 1,1 éq. nBuLi, 1,1 éq. TMEDA, dans Et₂O à -15°C

⁺H remplacé par D ; ⁺⁺ s=sélectivité.

L'hydrolyse des énamines résultant des attaques en δ, par HCl dans l'acétonitrile aqueux, conduit facilement aux aldéhydes ou cétones attendus 8.

	R	Rendement (%)
<u>8a</u>	n-Bu	70 ⁺
<u>8b</u>	n-Bu	90 ; 70 ⁺⁺
<u>8c</u>	i-Pr	30 ⁺ ; 75 ⁺⁺⁺

⁺ isolé sous forme de DNPH ; ⁺⁺ par hydrolyse du brut de réaction et distillation ; ⁺⁺⁺ après semi-hydrogénation du noyau carbazole par Na dans NH₃ liquide.

Avec les amino alcools 7 on a obtenu facilement l'hydroxy-2 diphenyl-5,5 THF 9 85% ou les composés carbonylés éthyléniques 10b (90%) et 10c (80%).

Le spectre RMN de la solution de N allylcarbazole métallé indique la présence de l'anion cis. L'étude spectroscopique de ces anions sera publiée ultérieurement.

REFERENCES

- (1) a) C.C. Price et W.H. Snyder, Tetrahedron Letters, 69 (1962) ; b) J. Sauer H. Prah1, Tetrahedron Letters, 2863 (1966) ; c) M. Rivière et A. Lattes, Bull. Soc. Chim. Fr., 2539 (1967) ; 4430 (1968) ; d) P. Caubère et M.F. Hochu, Bull. Soc. Chim. Fr., 459 (1968) ; e) A.J. Hubert, J. Chem. Soc., (C), 2048 (1968) ; f) H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 38 (1970) et réf. ; g) G. de Saqui-Sannes, M. Rivière et A. Lattes, Tetrahedron Letters, 2073 (1974).
- (2) H.W. Thompson et B.S. Huegi, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 636 (1973)
- (3) H. Ahlbrecht et G. Rauchschalbe, Synthesis, 417 (1973)
- (4) E.J. Corey et D.E. Cane, J. Org. Chem., **35**, 3405 (1970)
- (5) M. Julia, F. Le Goffic et L. de Matos, C.R. Acad. Sc. Paris, **270**(C), 954 (1970)