

CYCLOADDITION D'AMINO γ PYRANES
AVEC L'ACÉTYLÈNE DICARBOXYLATE DE METHYLE

par Jacqueline Ficini, Janine Besseyre, Claude Barbara

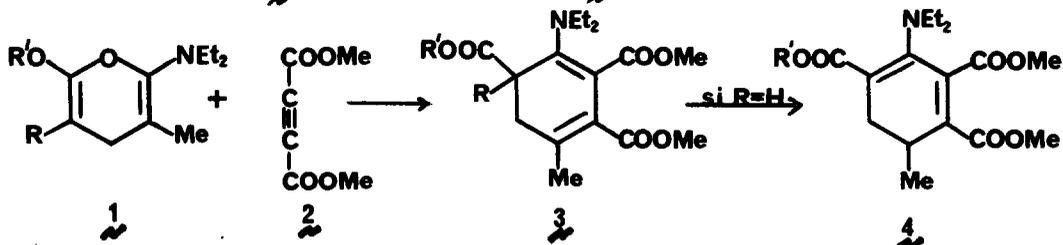
Université Pierre et Marie Curie
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
8, rue Cuvier - Paris (5e).

Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. N° 475

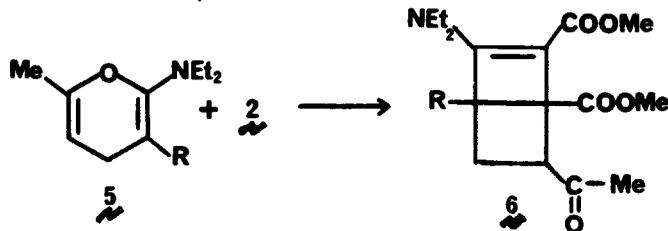
(Received in France 8 July 1975; received in UK for publication 22 July 1975)

Nous décrivons ici les résultats obtenus lors de la cycloaddition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle **2** avec les amino γ pyranes **1** et **5**. Ces hétérocycles qui présentent l'enchaînement nucléophile des O,N acétals de cétène, sont aisément préparés à partir des ynamines et des cétones ou esters α - β éthyléniques (1).

La fonction acétal de cétène de ces hétérocycles réagit très facilement avec la triple liaison de l'acétylène dicarboxylate de méthyle, pour conduire aux dérivés cyclohexadiéniques **3** ou **4** si l'on s'adresse aux amino-éthoxy γ pyranes **1** et aux dérivés bicyclo (2-2-0) hétéroxy **6** avec les amino γ pyranes **5** :



a) R=H, R'=Me ; b) R=CH₃, R'=Et



a) R=Me; b) R=C₆H₅,

Les pyranes 1 et 5 (solution 3N, dans l'acétonitrile) sont additionnés, sous azote, à une solution (3N, dans l'acétonitrile) d'acétylène-dicarboxylate de méthyle (excès 10 %). La réaction est exothermique et on refroidit pour que la température ne dépasse par 40°. Après quelques heures à la température ordinaire et évaporation du solvant, une chromatographie sur colonne (Alumine standard, activité II-III, éluant : hexane/benzène), permet de purifier les dérivés 3, 4 et 6.

Produits	E ou F	Rdt %	I.R. ^a (cm ⁻¹)	U.V. (EtOH)	RMN (2) ^b
<u>3b</u>	E _{0,1} 155° 160° (Décomposition)	35	1730-1710 1640-1580		1,3 (s,3H) 1,55 (s,3H)
<u>4a</u>	F 100° (hexane/ CH ₃ COOEt)	55	1735-1690 1590	λ_{\max} 397 nm ϵ 16 500	0,85 (d,3H)
<u>6a</u>	F 72° (hexane)	65	1730, 1710 1695, 1620	λ_{\max} 295 nm ϵ 17 000	1,05 (s,3H) c 2,2 (s,3H)
<u>6b</u>	F 90° (hexane)	55	1720, 1710 1695, 1620	λ_{\max} 296 nm ϵ 18 700	2,2 (s,3H) d

^a film pour 3b et 6b, CCl₄ pour 4a et 6a

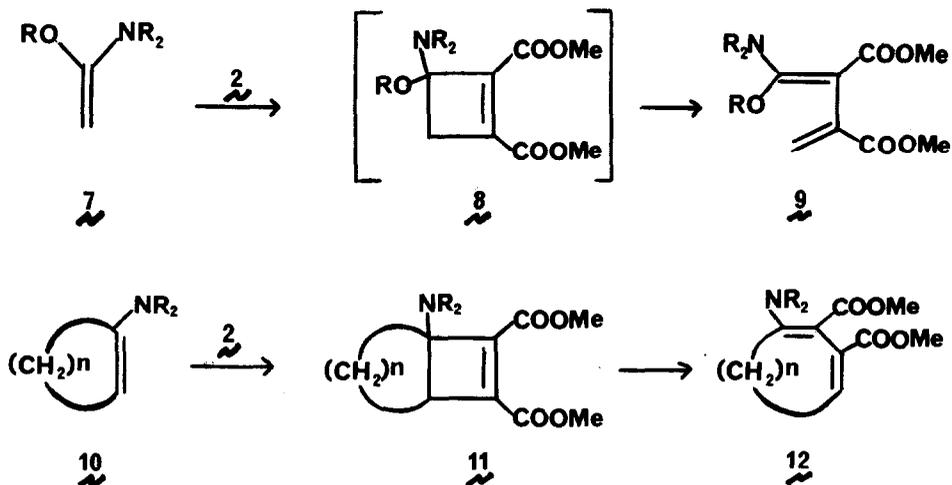
^b CCl₄ pour 3b, C₆D₆ pour tous les autres produits.

^c Les 3H cyclobutaniques sont distincts et se présentent sous forme d'un AMX avec $\delta_A = 4,15$
 $\delta_M = 2,5$, $\delta_X = 1,5$ et $J_{AM} = 7$ Hz, $J_{AX} = 10$ Hz, $J_{MX} = 12$ Hz.

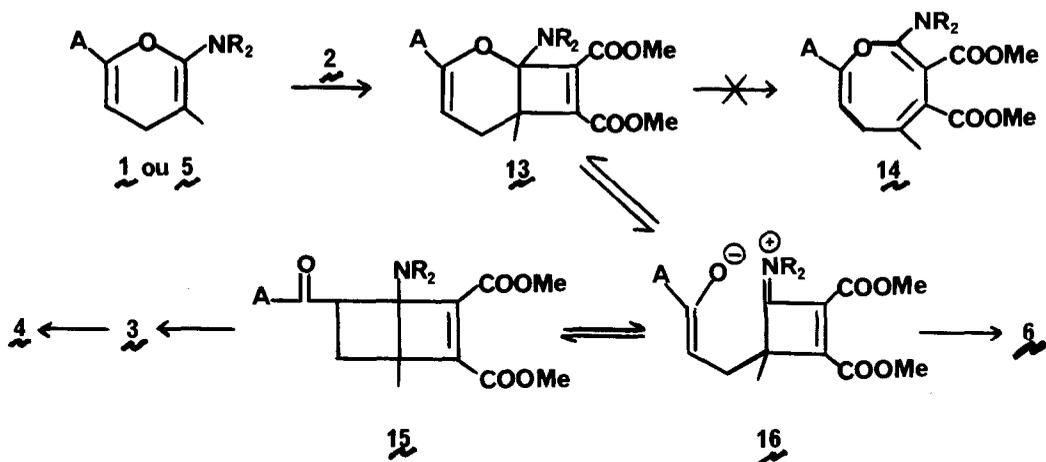
^d 1 seul H distinct dans ce cas, $\delta_A = 4,25$ avec $J_{AM} = 7$ Hz et $J_{AX} = 10$ Hz

Les amino γ pyranes dans lesquels la fonction O,N acétal de cétène est engagée dans un hétérocycle à 6 chaînons se comportent donc très différemment des O,N acétals de cétène 7 (3) ou des énamines (4) vis à vis de l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Ces derniers substrats, en effet, conduisent par l'intermédiaire d'un cyclobutène de type 8 ou 11 aux diènes 9 ou 12.

Il est possible d'isoler dans certains cas (5) les intermédiaires du type 11 avant leur réarrangement, favorisé par la présence de l'atome d'azote angulaire, en un cycle 12, où se sont insérés 2 atomes de carbone (11 \rightarrow 12) :



Avec les hétérocycles 1 ou 5, le motif dialcyl-amino angulaire présent dans l'intermédiaire 13, provoque l'ouverture de l'hétérocycle en intermédiaire dipolaire 16 (6), plutôt qu'il ne favorise le réarrangement du cyclobutène en triène 14.



L'ion dipolaire 16 formé par ce processus peut alors se stabiliser par c alcoylation de l'énolate, soit en 15 qui se transpose en 3, soit en 6 qui ne se transpose pas, dans ces conditions, puisqu'à l'encontre de 15, il ne possède pas d'atome d'azote angulaire. Selon la nature de l'énolate (énolate d'ester ou de cétone), l'intermédiaire 16 évolue vers l'un ou l'autre de ces processus et nous étudions la généralité de cette haute régiosélectivité.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. Ficini, A. Krief - Tetrahedron Lett. - 1427 (1969) ; 885 (1970).
J. Ficini, J. Besseyre, J. d'Angelo, C. Barbara - C.R. Acad. Sci. - 271, 468 (1970)
J. Ficini, J. Besseyre - Bull. Soc. Chim. - (sous presse).
- 2) Varian T 60, 60 MHz, référence interne TMS, valeurs données en ppm.
- 3) K.C. Brannock, R.D. Burpitt, J.G. Thweatt - J. Org. Chem. - 28, 1697 (1963)
- 4) G.H. Alt, dans "Enamines" - A.H. Cook Ed., chap. 4, M. Dekker - New York (1969)
- 5) K.C. Brannock, R.D. Burpitt, V.W. Goodlett, J.G. Thweatt - J. Org. Chem. - 28, 1464 (1963)
C.F. Huebner, L. Dorfman, M.M. Robison, E. Donoghue, W.G. Pierson, P. Strachan -
J. Org. Chem. - 28, 3134 (1963).
T.W. Doyle - Can. J. Chem. - 48, 1633 (1970).
- 6) De tels intermédiaires sont évoqués dans la chimie des énamines : G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, R. Terrell - J. Am. Chem. Soc. - 85, 207 (1963) ou du dihydropyrane : S.S. Hall, A.J. Duggan - J. Org. Chem. - 39, 3432 (1974)