

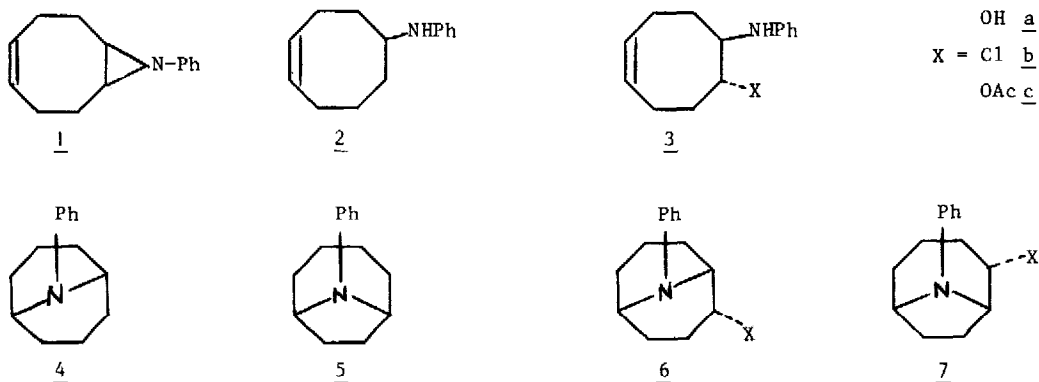
OBTENTION DE DERIVES AZABICYCLONONANIQUES N-PHENYLES
PAR AMINOMERCURATION INTRAMOLECULAIRE.

Michel BARRELLE et Marcel APPARU

Laboratoire de Chimie Organique. Université Scientifique et Médicale de GRENOBLE
B.P. 53 - 38041 GRENOBLE-CEDEX - FRANCE.

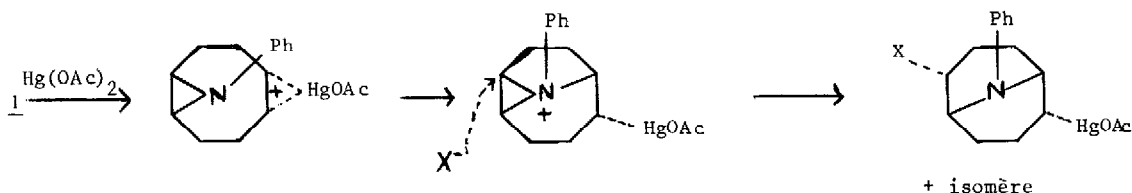
(Received in France 12 May 1976; received in UK for publication 15 June 1976)

L'aminomercuration intramoléculaire a été étudiée et mise au point par LATTES-PERIE et coll.(1). Nous avons, pour notre part, entrepris l'étude de la participation du doublet d'un azote aziridinique vis-à-vis d'un ion mercurinium sur des substrats cycloocténiques (2), en vue d'obtenir des dérivés azabicyclononaniques substitués à l'azote et en α d'un carbone tête de pont. Nous avons montré, par l'étude d'une réaction analogue avec des époxy-cyclooctène (3), la possibilité d'accéder aux structures oxabicycliques. Nous présentons ici l'aminomercuration du N-phénylaza-9 bicyclo [6.1.0] nonène-4 1, de son précurseur 3a, et de l'amine 2 qui peut conduire aux composés N-phénylazabicycliques de type 4, 5, 6 ou 7 dont l'identification, qui posait des problèmes, a été faite à l'aide des spectres de RMN du carbone-13. Une synthèse de 4 publiée dans ce journal par GOMEZ-ARANDA et coll.(4), aurait dû nous conduire à l'obtention de ce produit et nous aider dans l'identification des produits pontés en position 1-4 ou 1-5. Le résultat publié de cette synthèse, que nous avons reprise, s'avère erroné et celui que nous avons obtenu dans ce cas, nous permet d'affirmer qu'il se forme une majorité de 5 et une quantité faible mais isolable de 4.



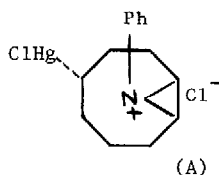
— L'aminomercuration intramoléculaire de 1 à l'aide d'acétate mercurique, dans un mélange THF/eau 1/1, suivie d'une réduction (en milieu NaOH 2,5 N) par NaBH₄, conduit principalement à 6a,c et à des traces de 7a,c, sans isoler de produits qui seraient dus à l'ouverture du cycle aziridinique sous l'influence du sel mercurique.

L'interprétation de ce résultat est faite sur la base de la formation d'un ion aziridinium obtenu par l'interaction du doublet de l'azote et d'un ion mercurinium, suivie d'une attaque nucléophile.



— Avec le chlorure mercurique dans le THF, l'aminomercuration de 1, conduit à 40 % de 4, 10 % de 5 et environ 50 % de 6a et des traces de 7a. Des temps de mercuration, et de réduction plus courts, permettent de mettre en évidence, en les isolant, le passage par les intermédiaires 3b et 6b + 7b.

Il se produit donc, dans une première étape, une ouverture du cycle aziridinique sous l'influence du sel mercurique, suivie d'une aminomercuration intramoléculaire conduisant aux mercuriques de 6b et 7b. A partir de ceux-ci, en milieu basique (milieu de la réduction), la formation d'un ion (A) subissant l'attaque compétitive de OH^- et BH_4^- , conduit aux produits de la réaction (5).



— L'action d'acétate mercurique sur 3a, conduit au seul produit 7a alors que, dans tous les autres cas étudiés (2), on a un mélange avec majorité de produit de type 7.

— L'aminomercuration intramoléculaire de 2 en présence de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, permet d'obtenir 60 % de 5, 10 % de 4 et 30 % d'amine inchangée.

— L'action de l'aniline sur le cyclooctadiène-1,5, donne le même résultat en présence d'acétate mercurique.

Identification des produits :

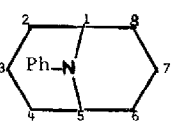
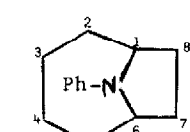
Dans les systèmes azabicyclononaniques, la R.M.N. du proton permet habituellement de différencier les composés pontés 1-4 des 1-5 car les déplacements chimiques des protons en tête de pont sont différents pour ces deux types de composés (2,6) et situés suivant la nature du substituant à l'azote de 2,5 à 3,5 ppm (CDCl_3 . TMS).

Pour les composés obtenus ici, on trouve ces protons dans une zone de 3,9 à 4,3ppm, ce qui correspond au déplacement chimique de protons en tête de pont de dérivés oxabicyclo-

nonaniques, dérivés qu'il n'était pas exclu d'obtenir par oxymercuration intramoléculaire de 3a ou intermoléculaire de 1. On peut observer que si le groupement phényle est conjugué avec l'azote, les protons en tête de pont dans 4 et 6 vont se trouver dans le plan du cycle benzénique, et ceux de 5 et 7 très près de ce plan ; ces protons se trouvent alors dans le cône de déblindage du noyau aromatique, ce qui explique leur déplacement chimique. La spectrographie U.V. de 4 et 5 (éthanol) confirme la conjugaison. L'étude de la bande secondaire du benzène donne les résultats suivants :

	λ_{\max}	ϵ_{\max}	
<u>4</u>	306 nm	1700	L'addition d'acide perchlorique permettant de retrouver la bande d'un système non conjugué pour $\lambda_{\max} = 253$ nm avec $\epsilon_{\max} = 198$.
<u>5</u>	300 nm	2000	

La R.M.N. du carbone 13 était un moyen idéal pour différencier sans ambiguïté 4 et 5, le composé 4 devant donner trois raies de résonance pour les carbones du cycle et 5 devant en donner au moins quatre.

	<u>4</u>	<u>5</u>
		
	C_1, C_5	C_1, C_6
	C_3, C_7	C_3, C_4
	C_2, C_4, C_6, C_8	C_2, C_5, C_7, C_8
	C du phényle	
	48,4	54,7
	20,7	24,1
	28,5	30,9 et 32,3
	113,9 - 116,3 - 129,5	
	149,0	
	111,4 - 114,6 - 129,4	
	146,0	

Déplacements chimiques en ppm/TMS : solvant : $CDCl_3$

Pour le composé 6a, on trouve C_1 à 53,4 ppm, C_5 à 47,4 ppm et C_2 à 69,2 ppm.

pour 7a, on trouve C_1 à 59,8 ppm, C_6 à 53,3 ppm et C_2 à 69,3 ppm.

Ces résultats que nous reprendrons ultérieurement de façon plus détaillée sont cohérents avec les structures proposées et celles de composés analogues publiés (7 et réf. citées).

En conclusion, on peut obtenir préférentiellement 4 ou 5 suivant le substrat de départ et les conditions employées, le composé majoritaire étant facilement séparé du mélange par chromatographie sur colonne de silice (C_6H_6 /hexane 1/1). De même, l'obtention majoritaire

de 6a et unique de 7a suivant que l'on part d'une aziridine ou d'un aminoalcool, se relie bien à d'autres résultats (2) pour des conditions opératoires identiques.

Cette voie d'accès à des hétérocycles azabicyclononaniques complète les méthodes les plus récemment décrites pour des composés N-méthylés (6, 8).

- REFERENCES et NOTES -

- (1) a) J.J. PERIE, J.P. LAVAL et A. LATTES, C.R. Acad. Sci. 272, 1141 (1971)
 - b) J.J. PERIE, J.P. LAVAL, J. ROUSSEL et A. LATTES, Tetrahedron 28, 675 (1972).
 - c) J.J. PERIE, J.P. LAVAL, J. ROUSSEL et A. LATTES, Tetrahedron Letters 46, 4399 (1971).
 - d) J. ROUSSEL, J. PERIE, J.P. LAVAL et A. LATTES, Tetrahedron 28 701 (1972).
 - e) H. HODJAT, A. LATTES, J.P. LAVAL, J. MOULINES, J.J. PERIE, J. of Heterocyclic chem. 9, 1081 (1972).
 - (2) Publication à paraître.
 - (3) M. BARRELLE, M. APPARU, Bull. Soc. Chim., 2016 (1972).
 - (4) V. GOMEZ-ARANDA, J. BARLUENGA MUR, G. ASENSIO et M. YUS, Tetrahedron Letters 3621 (1972).
 - (5) a) R.C. FUSON et C.L. ZIRKLE, J. amer. chem. Soc. 70 2760 (1948).
 - b) R.H. REITSEMA, J. amer. chem. Soc., 71, 2041 (1949).
 - c) E.G. BRAIN, F.P. DOYLE et M.D. MEHTA, J. chem. Soc., 633 (1961).
 - d) C.F. HAMMER et S.R. HELLER, Chem. Comm., 919 (1966).
 - e) C.F. HAMMER, S.R. HELLER et J.H. CRAIG, Tetrahedron 28, 239 (1972).
 - f) J.M. SURZUR, L. STELLA et P. TORDO, Bull. Soc. Chim., 115 (1970).
 - (6) R.E. PORTMANN et C. GANTER, Helv. Chim. Acta, 56, 1991 (1973).
 - (7) J.R. WISEMAN et H.O. KRABBENHOFT, J. org. Chem., 40, 3222 (1975).
 - (8) J.W. BASTABLE, J.D. HOBSON, N.D. RIDELL, J. chem. Soc., Perkin I, p. 2205, 1972.
- Spectres C-13, réalisés sur appareil BRUKER 15,08 MHz, mis aimablement à notre disposition par le Centre d'Etudes des Macromolécules Végétales, Domaine Universitaire de St-Martin d'Hères. FRANCE.
- Nous remercions le Professeur LATTES et son équipe pour de fructueux échanges.