

MISE EN EVIDENCE DE L'OUVERTURE DISROTATOIRE D'UN INTERMEDIAIRE DIHYDROPYRIDINIQUE
LORS DE L'ACTION DES AMINES SUR LES SELS DE N-ALCOXYPYRIDINIUM

Henri Sliwa* et André Tartar

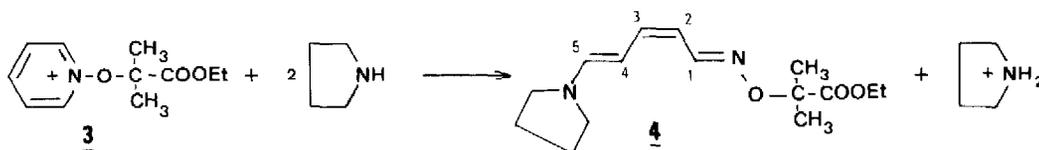
Laboratoire de Chimie Organique II, Université de Lille I, 59650 Villeneuve d'Ascq

Laboratoire de Chimie Générale, Faculté de Pharmacie, rue du Professeur Laguesse, 59045 Lille

(Received in France 19 July 1976; received in UK for publication 25 October 1976)

Bien que T.J. Van Bergen et R.H. Kellogg¹ aient mis en évidence la formation d'oximes d'aryl-5 pentadiénals de structure syn-cis-trans (cf 1) lors de l'action des magnésiens aryliques sur le N-oxyde de pyridine, une telle géométrie n'a jamais été observée pour les dérivés d'oximes diéniques obtenus par ouverture des sels de N-alcoxypyridinium, que ce soit lors de travaux antérieurs^{2,3} ou postérieurs⁴ à ceux de ces auteurs. En particulier, il a été établi que les produits d'ouverture isolés lors de l'action des amines sur ces sels^{2,4}, possédaient une stéréochimie trans-trans au niveau de leur partie diénique (cf 2).

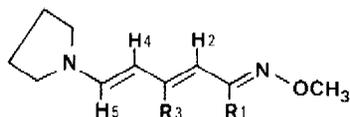
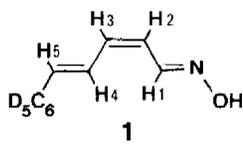
Nous montrons dans la présente note que le produit primaire résultant de ces réactions d'ouverture possède en fait une stéréochimie différente de celle des produits précédemment isolés :



Pour éviter des réactions secondaires^{5,6}, nous avons étudié l'action des amines⁷ sur l'ion particulier 3 en solution dans l'acétonitrile. Après réaction, le milieu réactionnel est additionné d'eau et extrait à l'éther. La phase étherée séchée et évaporée conduit à une huile qui est analysée par RMN. Le spectre obtenu dépend de la température et de la durée de la réaction, mais n'évolue plus même après plusieurs heures.

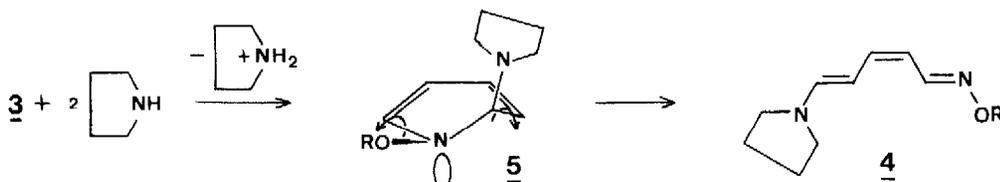
Si la réaction est conduite à température ambiante, le spectre est celui d'un mélange ; par contre, si elle est réalisée à 0°C pendant 10 mn, le spectre observé est celui d'un dérivé unique, non isolé, auquel nous attribuons la structure 4. Celle-ci découle des valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage⁸ indiqués dans le tableau ci-après où figurent également, à titre de comparaison les valeurs observées pour les structures voisines 1, 2a et 2b⁴.

| | H ₁ | H ₂ | H ₃ | H ₄ | H ₅ (ppm) | J _{1,2} | J _{2,3} | J _{3,4} | J _{4,5} | (Hz) |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|
| <u>4</u> | 8,10 | 5,29 | 6,58 | 5,20 | 6,55 | 10,5 | 11,25 | 11 | 13 | |
| <u>1</u> | 8,47 | 6,09 | 6,48 | 7,48 | 6,72 | 10 | 11 | 10,5 | 15 | |
| <u>2a</u> | - | 6,11 | 7,55 | 5,06 | 6,83 | - | 15,5 | 11,5 | 12,5 | |
| <u>2b</u> | 8,17 | 5,57 | - | 5,10 | 7,01 | 10,5 | - | - | 13,5 | |



Ces résultats montrent clairement la nature *cis* de la double liaison 2,3⁹ et la nature *trans* de la double liaison 4,5¹⁰. Quant à la structure *syn* de l'oxime, elle peut être établie par le déblindage accusé¹¹ de H-1 ; en effet, si la réaction d'ouverture est réalisée à température ambiante, ce signal disparaît en partie au profit d'un doublet blindé de 0,6 ppm correspondant au proton H-1 de la forme *anti*.

Pour rendre compte de la structure *syn-cis-trans* du produit primaire 4 ainsi mise en évidence, on peut envisager une ouverture stéréosélective affectant l'intermédiaire dihydropyridinique 5¹² selon un processus disrotatoire thermiquement permis par les règles de Woodward-Hoffmann relatives à une réaction électrocyclique à 6 électrons¹³.



REFERENCES ET NOTES

1. T.J. Van Bergen et R.M. Kellog, *J. Org. Chem.*, **36**, 1705 (1971).
2. R. Eisenthal, A.R. Katritzky et E. Lunt, *Tetrahedron*, **23**, 2775 (1967).
3. T. Okamoto, dans E. Ochiai, *Aromatic Amine Oxides*, 307, Elsevier Pub. Comp. Amsterdam (1967).
4. J. Schneckeburger et D. Heber, *Chem. Ber.*, **107**, 3408 (1974).
5. R. Eisenthal et A.R. Katritzky, *Tetrahedron*, **21**, 2205 (1965).
6. A.R. Katritzky et E. Lunt, *Tetrahedron*, **25**, 4291 (1969).
7. Des résultats identiques ont été obtenus avec la pipéridine, la diéthylamine, la pyrrolidine.
8. Le découplage des protons H-1 et H-2 par irradiation de H-1 a permis de confirmer l'exactitude des attributions effectuées.
9. La structure *cis* de 1 où $J_{2,3} = 11$ a été confirmée par effet Overhauser nucléaire¹.
10. Les valeurs de $J_{4,5}$ sont plus faibles dans 4, 2a et 2b que dans 1 du fait de la différence d'électronégativité des substituants en -5 ; on peut calculer pour les dérivés R₂NCH=CHR' les valeurs J *trans* = 13,9 et J *cis* = 6,9 d'après T. Schaeffer et H.M. Hutton, *Can. J. Chem.*, **45**, 3153 (1967).
11. *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, L.M. Jackman et S. Sternhell, second edition, Pergamon, Oxford, 1969, p. 226.
12. L'intermédiaire dihydropyridinique 5 résulte de l'addition de l'amine sur le sel de N-alcoxy-pyridinium ; celle-ci s'effectue, tant pour des raisons stériques que stéréoélectroniques par attaque axiale, conduisant à la géométrie indiquée *cis*.
13. R.B. Woodward et R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.*, **87**, 395 (1965).