

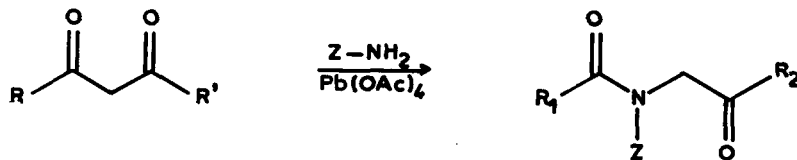
ACTION DU PHTHALIMIDONITRENE SUR LES ENOLS DES  $\beta$ -DICETONES ;  
FORMATION D'HYDRAZINES-1,1 DISUBSTITUEES

H. PERSON, K. LUANGLATH et A. FOUCAUD

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale,  
Université de Rennes, BP 25 A, 35031 Rennes Cédex, FRANCE.

(Received in France 1 October 1976; received in UK for publication 7 December 1976)

En traitant à froid, dans le dichlorométhane, le N-aminophthalimide par le tétra-acétate de plomb, en présence d'une  $\beta$ -dicétone 1, 2 ou 3, on obtient un amide  $\beta$ -cétonique 4. La formule 4 est en accord avec les propriétés spectroscopiques. La  $\beta$ -dicétone dissymétrique 2 donne deux isomères 4d et 4e dont les structures sont attribuées par RMN :  $\delta_{\text{CH}_2}$  de 4e est voisin de  $\delta_{\text{CH}_2}$  de 4a et  $\delta_{\text{CH}_2}$  de 4d est voisin de  $\delta_{\text{CH}_2}$  de 4b (tableau I).



1a R = R' = Ph

1b R = R' = Me

1c R = R' = tBu

2 R = Ph, R' = Me

3 R = pNO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = Ph

4a R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Ph

4b R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Me

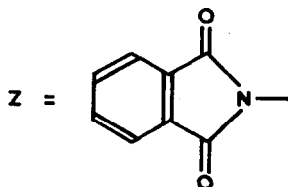
4c R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = t.Bu

4d R<sub>1</sub> = Ph, R<sub>2</sub> = Me

4e R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = Ph

4f R<sub>1</sub> = pNO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub> = Ph

4g R<sub>1</sub> = Ph, R<sub>2</sub> = pNO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



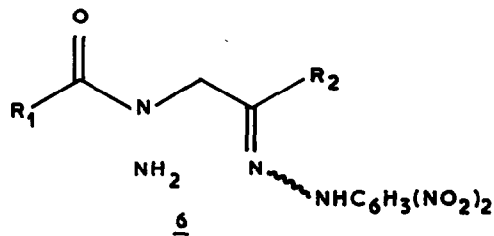
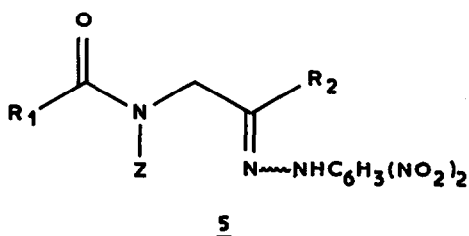
Ces composés 4 donnent des dinitro-2,4 phénylhydrazones 5, isomères E et Z. L'attribution des configurations E et Z des hydrazones 5a et 5e est faite à partir des spectres UV. Le groupement R<sub>2</sub> = Ph est, pour des raisons stériques dues à la proximité du substituant NH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dans l'isomère 5 Z, écarté du plan du groupement C=N-N. Le spectre UV de 5 Z doit donc indiquer une conjugaison plus faible que celui de 5 E. Les  $\lambda_{\text{max}}$  observées pour 5a (Z) et 5e (Z) sont très proches de celles des hydrazones 5b et 5d, composés non conjugués (tableau II).

TABLEAU I  
Caractéristiques des amides  $\beta$ -cétoniques 4

	F° C	Rdt %	$\delta\text{CH}_2$	$\delta\text{CH}_3$
<u>4a.</u> $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Ph}$	151	70	5,24	-
<u>4b.</u> $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$	huile	92	4,32	2,00 ; 2,30
<u>4c.</u> $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{t.Bu}$	170	90	4,48	1,16 ; 1,20
<u>4d.</u> $\text{R}_1=\text{Ph}, \text{R}_2=\text{Me}$	huile	55	4,48	2,35
<u>4e.</u> $\text{R}_1=\text{Me}, \text{R}_2=\text{Ph}$	huile	35	5,14	2,02
	210	71 (a)	5,24	-
	-	15 (a)	5,16	-

(a) Composés 4f et 4g, structures non attribuées.

Ceci est en accord avec le fait que les spectres de RMN révèlent un blindage du groupe  $\text{CH}_2$  plus grand dans 5 Z que dans 5 E par suite de l'effet d'anisotropie du groupement  $\text{R}_2 = \text{Ph}$  sur le  $\text{CH}_2$  voisin <sup>(1,2)</sup> (tableau I). 5b et 5d ne présentent qu'un seul isomère, vraisemblablement le moins encombré (E).



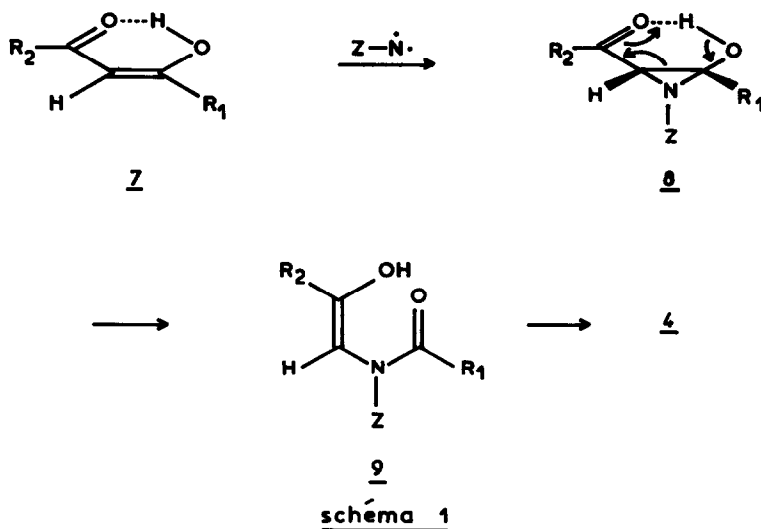
En traitant les hydrazones 5 par l'hydrate d'hydrazine, on obtient, après déplacement du groupe phtalimide <sup>(3,4,5)</sup>, les hydrazones 6 avec de bons rendements (tableau II).

On peut interpréter la formation des amides  $\beta$ -cétoniques 4 en considérant que les  $\beta$ -dicétones 1, 2 et 3 sont énoisées à plus de 95 % et donnent les énoles cis <sup>(6,7,12)</sup> qui présentent des propriétés nucléophiles (ils peuvent être halogénés). Le phtalimidonitrène, qui résulte de l'oxydation du N-aminophtalimide par  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  <sup>(8)</sup> s'additionne stéréospécifiquement aux oléfines, en particulier aux oléfines nucléophiles, pour donner des aziridines <sup>(9,10,11)</sup>. Ce nitrène peut donc transformer l'énole 7 en aziridine 8 (schéma I). Cette aziridine 8 n'est pas isolée. Elle se transpose, par un déplacement 1,5 d'hydrogène, en énole 9 qui conduit à l'amide  $\beta$ -cétonique 4.

TABLEAU II  
Caractéristiques des hydrazones 5 et 6

	<u>5</u>					<u>6</u>	
	Rdt	F° C	$\delta_{CH_2}$	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$	Rdt%	F° C
$R_1=R_2=Ph(Z)$	10	169	4,98 s	357	13 100	-	-
$R_1=R_2=Ph(E)$	50	252	5,37 s	375	-	85	208
$R_1=R_2=Me(E)$	62	212	4,46 s	352	11 600	80	112
$R_1=Ph, R_2=Me(E)$	96	181	4,76 s	352	11 400	65	146
$R_1=Me, R_2=Ph(Z)$	60	200	4,88 s	355	15 000	-	-
$R_1=Me, R_2=Ph(E)$	40	230	5,16 s	370	15 900	-	-

L'énol 9 peut être isolé lorsque  $R_1 = R_2 = t.Bu$ ,  $F = 120^\circ$ . RMN :  $\delta_{CH_3}$  1,15 (s, 9H) 1,34 (s, 9H)  $\delta = \underline{CH}$  5,72 (s, 1H). IR 3320, 1780, 1760, 1718, 1680, 1636  $cm^{-1}$  ( $\delta \underline{CH}$  pour l'aziridine intermédiaire 8, par analogie avec les aziridines cétoniques connues, serait vers 3 ppm <sup>(9)</sup>, ce qui permet d'affirmer que le composé isolé n'est pas l'aziridine 8,  $R_1 = R_2 = t.Bu$ , mais l'énol 9 correspondant. La transformation de l'énol 9,  $R_1 = R_2 = t.Bu$  en cétone 4 est lente, vraisemblablement parce que les substituants  $R_1$  et  $R_2$  sont encombrants (13,14).



Un réarrangement analogue à  $8 \rightarrow 9$  a été proposé pour expliquer l'évolution d'une aroyl hydroxyaziridine, intermédiaire proposé pour expliquer la thermolyse d'acides anilino-diaroylmercaptoacétiques (15). Un réarrangement semblable a aussi été observé avec les N-acylaziridines (16) et avec les acylcyclopropanes (17)

L'acétylacétate d'éthyle et l'indanedione-1,3, moins énoles que 1, 2 ou 3, ne réagissent pas avec le phtalimidonitrène dans les conditions précédentes.

Cette réaction, simple à mettre en oeuvre, permet la synthèse d'acylhydrazines 1-substituées.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A.J. BELLAMY et J. HUNTER, J. Chem. Soc., Perkin I, 456 (1976).
- 2 - G.J. KARABATSOS et R.A. TALLER, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3624 (1963).
- 3 - D. FELIX, J. SCHREIBER, K. PIERS, V. HORN et A. ESCHENMOSER, Helv. Chim. Acta, 51, 1461 (1968).
- 4 - R.K. MULLER, D. FELIX, J. SCHREIBER et A. ESCHENMOSER, Helv. Chim. Acta, 53, 1479, (1970).
- 5 - R. ANNUNZIATA, R. FORNASSIER et F. MONTANARI, J. Org. Chem., 39, 3195, (1974).
- 6 - L.W. REEVES, Can. J. Chem., 35, 1351 (1957).
- 7 - J.L. BURDETT et M.T. ROGERS, J. Phys. Chem. 70, 939 (1966).
- 8 - D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, D.C. HORWELL et C.W. REES, Chem. Comm., 146 (1969).
- 9 - D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, D.C. HORWELL et C.W. REES, J. Chem. Soc., (C), 575, (1970).
- 10 - H. PERSON, C. FAYAT, F. TONNARD et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim. 636 (1974).
- 11 - H. PERSON, F. TONNARD, A. FOUCAUD et C. FAYAT, Tetrahedron Letters, 2495 (1973).
- 12 - I. URASAKI et Y. OGATA, J. Chem. Soc., Perkin I, 1285 (1975).
- 13 - E.P. KOHLER, M. TISCHLER et H. POTTER, J. Am. Chem. Soc., 57, 2517 (1935).
- 14 - R.E. LUTZ et J.C. KIBLER, J. Am. Chem. Soc., 62, 360 (1940).
- 15 - J. MIREK, J. MOSKAL et A. MOSKAL, Tetrahedron, 31, 2145 (1975).
- 16 - D.V. KASHELKAR et P.E. FANTA, J. Am. Chem. Soc., 82, 4930 (1960).
- 17 - R.M. ROBERTS, R.G. LANDOLT, R.N. GREENE et E.W. HEYER, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1404 (1967).