

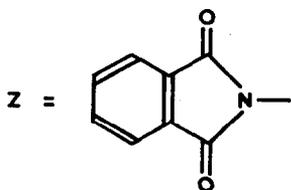
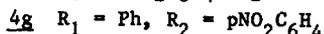
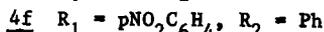
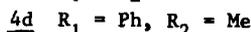
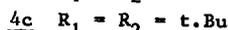
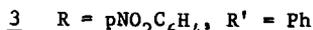
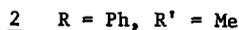
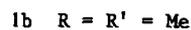
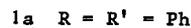
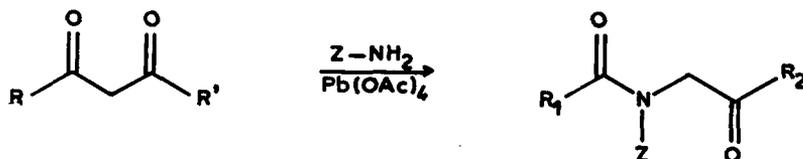
ACTION DU PHTALIMIDONITRENE SUR LES ENOLS DES β -DICETONES ;
FORMATION D'HYDRAZINES-1,1 DISUBSTITUEES

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-aminophtalimide par le tétra-acétate de plomb, en présence d'une β -dicétone 1, 2 ou 3, on obtient un amide β -cétonique 4. La formule 4 est en accord avec les propriétés spectroscopiques. La β -dicétone dissymétrique 2 donne deux isomères 4d et 4e dont les structures sont attribuées par RMN : δ_{CH_2} de 4e est voisin de δ_{CH_2} de 4a et δ_{CH_2} de 4d est voisin de δ_{CH_2} de 4b (tableau I).



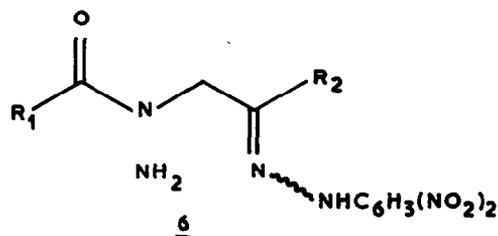
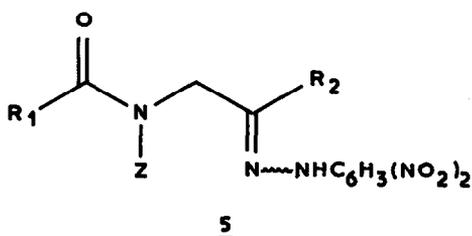
Ces composés 4 donnent des dinitro-2,4 phénylhydrazones 5, isomères E et Z. L'attribution des configurations E et Z des hydrazones 5a et 5e est faite à partir des spectres UV. Le groupement R₂ = Ph est, pour des raisons stériques dues à la proximité du substituant NH-C₆H₃(NO₂)₂ dans l'isomère 5 Z, écarté 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 λ_{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 β -cétoniques 4

	F° C	Rdt %	δCH_2	δCH_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 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 CH_2 voisin (1,2) (tableau I). 5b et 5d ne présentent qu'un seul isomère, vraisemblablement le moins encombré (E).



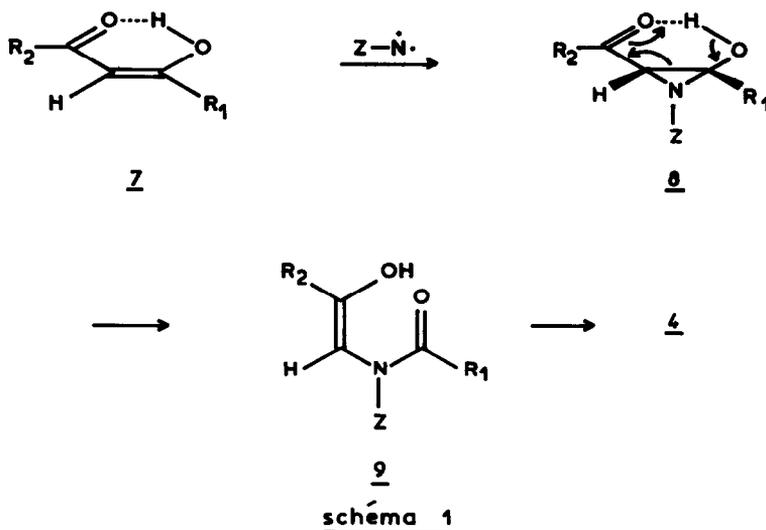
En traitant les hydrazones 5 par l'hydrate d'hydrazine, on obtient, après déplacement du groupe phtalimide (3,4,5), les hydrazones 6 avec de bons rendements (tableau II).

On peut interpréter la formation des amides β -cétoniques 4 en considérant que les β -dicétones 1, 2 et 3 sont énoisées à plus de 95 % et donnent les énoles cis (6,7,12) qui présentent des propriétés nucléophiles (ils peuvent être halogénés). Le phtalimidonitrène, qui résulte de l'oxydation du N-aminophtalimide par $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (8) s'additionne stéréospécifiquement aux oléfines, en particulier aux oléfines nucléophiles, pour donner des aziridines (9,10,11). 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 β -cétonique 4.

TABLEAU II
Caractéristiques des hydrazones 5 et 6

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

L'énol 9 peut être isolé lorsque $R_1 = R_2 = t.\text{Bu}$, $F = 120^\circ$. RMN : δ_{CH_3} 1,15 (s, 9H) 1,34 (s, 9H) $\delta = \text{CH}$ 5,72 (s, 1H). IR 3320, 1780, 1760, 1718, 1680, 1636 cm^{-1} (δ_{CH} pour l'aziridine intermédiaire 8, par analogie avec les aziridines cétoniques connues, serait vers 3 ppm ⁽⁹⁾, ce qui permet d'affirmer que le composé isolé n'est pas l'aziridine 8, $R_1 = R_2 = t.\text{Bu}$, mais l'énol 9 correspondant. La transformation de l'énol 9, $R_1 = R_2 = t.\text{Bu}$ 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 énolesés 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. KARATSOS 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).