

REACTION DE CYCLOADDITION DIPOLAIRE-1,3 INTRAMOLECULAIRE D'AZIDO-1 ÈNE-2 YNES-4 :
UNE METHODE DE SYNTHÈSE DES 4H-PYRROLO [1,2-c] v-TRIAZOLES.

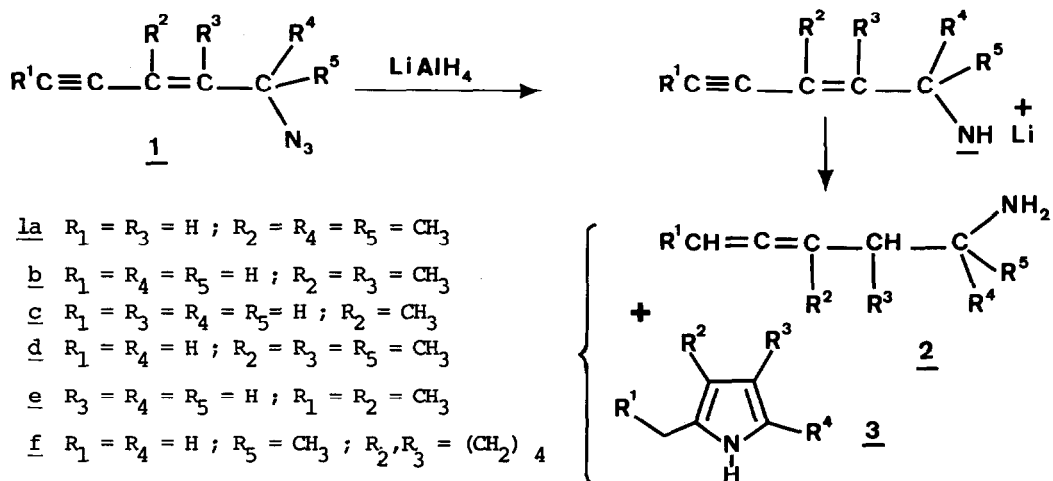
M. BERTRAND, J.P. DULCERE et M. SANTELLI

Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme - Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 4.

(Received in France 10 March 1977; received in UK for publication 12 April 1977)

Bien que la réaction d'addition intermoléculaire d'azides organiques sur les composés acétyléniques soit connue (1), il existe à notre connaissance peu d'exemples où une telle addition se produise intramoléculairement (2).

Lors d'une note préliminaire (2a), nous avons indiqué que les azido-1 ène-2 ynes-4 1 (3) sont relativement stables et peuvent être réduits par LiAlH_4 à la température d'ébullition du mélange éther/THF 50/50, soit en amines β alléniques 2 [cas de 1 (b,c)], soit en pyrroles 3 lorsque l'enchaînement ène-2 yne-4 est suffisamment substitué [cas de 1 (b,f)].



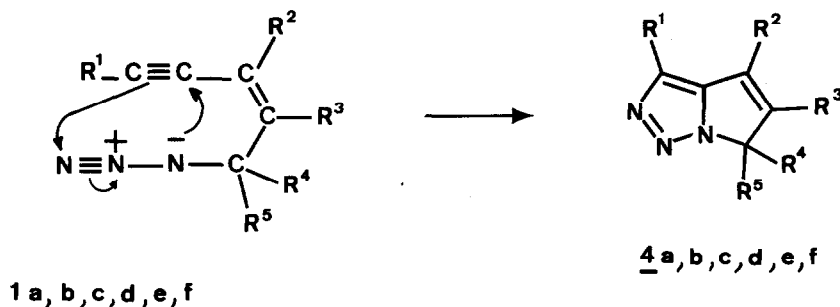
L'obtention de pyrrole à partir du sel de lithium de l'amino-1 ène-2 yne-4 intermédiaire s'explique aisément par une addition nucléophile intramoléculaire de l'anion amidure sur la triple liaison (5) suivie d'une prototropie.

Un mécanisme analogue rend compte de la formation de N-alkylpyrroles par réaction d'amines primaires sur les halogéno-1 ène-2 ynes-4 (6).

D'autre part, dans le cas particulier de l'azide 1a, le seul produit isolé en fin de réaction avec LiAlH_4 est le triazole 4a.

L'obtention de ce triazole à partir de 1a peut s'expliquer par une addition dipolaire

du groupement azido sur la triple liaison ; il s'agit donc vraisemblablement d'une réaction intramoléculaire qui se produit au niveau de l'azido-1 ène-2 yne-4 (non isolable dans ce cas) et qui est beaucoup plus rapide que la réduction par LiAlH_4 .



Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tenté d'étendre la réaction à une série d'azido-énynes suffisamment stables pour qu'on puisse les isoler. Les azides 1b à 1f portés au reflux du benzène conduisent après des temps de réaction variables (4 à 8 heures) aux triazoles 4b à 4f avec de hauts rendements (70% pour 4d, 90% pour 4b, 4c, 4e, 4f).

Le rendement plus faible obtenu dans le cas de 4d résulte du fait que 1d ne contient que 77% d'isomère Z, alors que 1a, 1b, 1c, 1e, 1f sont totalement sous la configuration Z.

Tous les dérivés 4 ont été isolés à l'état pur par chromatographie sur plaque. A l'exception de 4e, ils donnent un picrate bien cristallisé à point de fusion net.

Les structures proposées sont en accord avec les données spectroscopiques I.R., U.V. Masse. En R.M.N., on remarque notamment pour 4a, 4b, 4c, 4d et 4f, la présence d'un proton aromatique à $\delta = 7,5$ ppm et pour 4e un CH_3 fortement démasqué à $\delta = 2,36$ ppm (CH_3 porté par un noyau aromatique).

La cycloaddition intramoléculaire des azido-1 ène-2 ynes-4 constitue finalement une méthode originale permettant d'obtenir, avec de hauts rendements, les 4H-pyrrolo [1,2-c] v-triazoles, composés dont il semble que la synthèse n'ait jamais été réalisée à ce jour.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - a) O. DIMROTH et G. FESTER, Ber., 43, 2219, (1910).
 b) H.G. VIEHE, "Chemistry of Acetylene", p. 471, (1969), M. DEKKER Ed., NEW-YORK.
 c) F.P. WOERNER, H. REIMLINGER, Chem. Ber., 103, 1908, (1970).
- 2 - a) J.P. DULCERE, M. SANTELLI et M. BERTRAND, C. R. Acad. Sci., série C, 271, 585, (1970); C.A., 74, 263, 12515n, (1971).
 b) R. FUSCO, L. GARANTI et G. ZECCHI, J. Org. Chem., 40, 1906, (1975).
 c) A. PADWA, Angew. Chem. Int. Ed., 15, 123, (1976).
- 3 - Les azides 1a à 1f sont préparés par action de N_3Na sur les chloro-1 ène-2 ynes-4 obtenus selon (4).
- 4 - a) H.B. HENBEST, E.R.H. JONES et I.M.S. WALLS, J. Chem. Soc., 3646, (1950).
 b) M. SANTELLI et M. BERTRAND, Bull. Soc. chim. Fr., 2331, (1973).
- 5 - R.A. RAPHAEL, "Acetylenic Compounds in organic Synthesis", p. 170, Butterworth scientific Publication, London, (1955).
- 6 - F. LE BIHAN et P. MAITTE, C.R. Acad. Sci., série C, 278, 801, (1974).