

CYCLOADDITION POLAIRE ANIONIQUE D'AZAALLYLLITHIUM :  
 UNE VOIE D'ACCES DIRECTE AUX METHYLENEPYRROLIDINES  
 A PARTIR D'ARYLPROPYNES.

L. VO-QUANG et Y. VO-QUANG

Avec la collaboration technique de G. MAHOUDEAU.

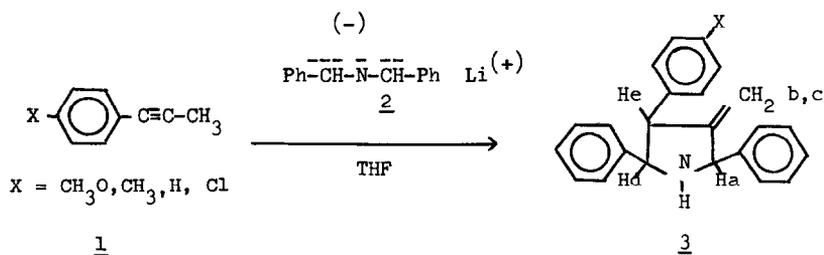
Laboratoire de Recherches de Chimie Organique.  
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.  
 E.R.A. n° 390 - 11, rue P. et M. Curie - 75005 PARIS.

(Received in France 16 February 1977; received in UK for publication 29 June 1977)

Entre les deux types de cycloaddition aux liaisons multiples d'espèces non chargées (Diels et Alder) et dipolaires (cycloaddition dipolaire - 1,3) celle d'espèces anioniques a été récemment érigée en principe réactionnel (1,2). Or, si Kauffmann a largement testé la réactivité des doubles liaisons, celle des triples liaisons a été peu étudiée.

Cette note préliminaire se propose de décrire les premiers résultats observés en opposant des arylpropynes 1 au diphenyl-1,3 aza-2 allyllithium 2. Il se forme en une étape des méthylène-pyrrolidines dont très peu de représentants sont décrits (3).

Le lithien 2 est obtenu en traitant la benzylidènebenzylamine par le diisopropylamide de lithium dans le tétrahydrofurane (1) à - 70° sous courant d'argon. Il est mis en réaction dans des proportions stoechiométriques avec les arylpropynes 1 pendant plusieurs heures, le milieu réactionnel remontant lentement à température ambiante. Après hydrolyse, extraction, concentration et chromatographie sur colonne d'alumine, les méthylène-3 pyrrolidines 3 sont isolées (Rdt non optimisés 25 - 40 %).

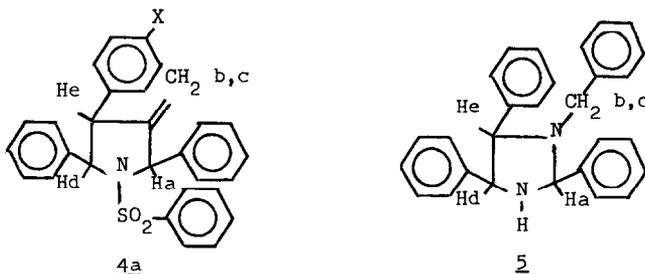


Elles peuvent être séparées en deux isomères 3A et 3B ( $3A/3B \approx 2$ ) dont la configuration est en cours de détermination.

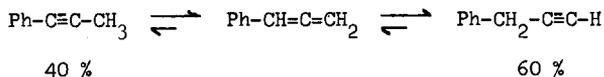
L'analyse centésimale de ces méthylène-pyrrolidines 3 ainsi que la spectroscopie moléculaire (IR  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{N-H}}$  3330 - 3335 ;  $\nu_{\text{C=C}}$  : 1660-1665) sont en bon accord avec les structures proposées. Citons par exemple : (R.M.N., X.L. 100, solvant  $\text{CDCl}_3$ , analyse par découplage de spin, X = H).

<u>3A</u> : F=70°, $\delta$ ppm,	Ha:4,95(q) ;	Hb:4,74(q) ;	Hc:4,65(t) ;	Hd:4,26(d) ;	He:3,66(2q)
<u>3B</u> : F = 85°	5,19(m)	4,85(q)	4,75(t)	4,57(d)	3,83(m)
<u>4A</u> : F = 138°	5,71(q)	5,01(q)	4,66(q)	4,76(d)	3,90(2q)

Signalons également dans le milieu réactionnel brut la présence de l'imidazoline 5 (F=88°) issue du doublement de la benzyldènebenzylamine.



La formation des méthylène-pyrrolidines 3 pourrait être rationalisée par une isomérisation des arylpropynes suivie d'une cyclisation polaire de l'aza-allyllithium 2 aux arylallènes résultants. A l'appui de cette hypothèse, il a été montré que la transposition du phénylpropyne est possible dans les conditions décrites, et que les mêmes dérivés 3 peuvent être obtenus en opposant directement 2 et le phénylallène (4). L'analyse du processus réactionnel est actuellement poursuivi.



#### REFERENCES ET NOTES

1. T. KAUFFMANN, *Angew. Chem. int. Ed.* 1974, 13, 627.
2. R.R. SCHMIDT, *Angew. Chem. int. Ed.* 1973, 12, 212.
3. S. OHKI, E. HAMAGUCHI, T. YANAGI, M. YOSHINO, *Chem. Pharm. Bull.*, 1966, 14, 187.
4. Réaction difficilement reproductible, le phénylallène se polymérisant très facilement en ce milieu très basique.