

OXYDATION DES CYANO-3 PYRROLIDINEDIONES-2,5 PAR LE DIACETATE D'IODOSOBENZENE :
MISE EN EVIDENCE DES COMPLEXES CETENIMINYLIODONIUM INTERMEDIAIRES.

Georges MOREL, Evelyne MARCHAND, Anne SEVENO et André FOUCAUD.

Groupe de Recherches de Chimie Structurale, Associé au CNRS,
Université de Rennes, FRANCE.

(Received in France 16 May 1977; received in UK for publication 11 August 1977)

Dans l'article précédent ⁽¹⁾, la dimérisation par $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ de certains α -cyano-esters a été interprétée en admettant la formation d'un nouveau complexe de l'iode trivalent provenant de l'échange d'un ou deux ligands acétoxy avec un ou deux groupes céténiminyle. Une molécule de MeOH peut éventuellement s'ajouter sur cet intermédiaire, avant l'homolyse des liaisons azote-iode, les produits observés résultant d'un couplage des radicaux ainsi obtenus.

Dans cette seconde note, l'obtention d'un complexe analogue est clairement mise en évidence à partir des α -cyanosuccinimides 1 et 7 et nous étudions la stéréochimie de son action sur divers alcools R'OH.

En traitant l'imide 1a par $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, dans CH_2Cl_2 sec à la température ambiante, on observe, dans le spectre IR du mélange réactionnel, une bande caractéristique d'un céténimine ($\nu = 2030 \text{ cm}^{-1}$) que l'on peut attribuer au complexe 2. L'addition de MeOH ou EtOH provoque sa décomposition immédiate, probablement par l'intermédiaire de 3, beaucoup plus instable. Un acyluréthane 4a est finalement isolé. Il pourrait résulter de l'ouverture de 5 en acylisocyanate 6 qui est piégé par R'OH (schéma 1). L'oxydation de 1b en 4b a été réalisée directement, et quantitativement en quelques minutes, par une solution de $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ dans R'OH.

En présence d'un demi-équivalent de $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, dans un milieu t-BuOH (10 %) - CH_2Cl_2 saturé d'eau, 7a conduit aux deux diastéréoisomères de l'amide 8 (Rdt 80 % après 4 h de réaction à 20°). L'enchaînement CHCONH est prouvé par la déshydratation de 8 en céténimine 9 ($\nu = 2040 \text{ cm}^{-1}$), sous l'action de Br_2PPh_3 et NEt_3 ⁽²⁾, dans CH_2Cl_2 à température ambiante (schéma 2). 9 n'additionne pas EtOH mais il est aisément hydrolysé en amide 8.

Par contre, lorsque les imides 7 sont traités dans CH_2Cl_2 -R'OH (R' = Me, Et, iPr), par 50 % de $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, les éthers d'énol 10 E sont toujours obtenus avec un bon rendement (60 à 95 % après 2 h de réaction). Cette transformation est totalement stéréosélective, les isomères 10a E (R' = Et, Me) étant seulement accompagnés de leurs tautomères 11 (10 %, deux diastéréoisomères). Dans une solution alcoolique de potasse, l'isomérisation des composés 10 E (R' = Et) conduit à un mélange de 10 E (40 %) et 10 Z (60 %). Ces isomères Z sont stables dans les conditions où 10 E est formé. Leurs stéréochimies sont établies par RMN ⁽³⁾

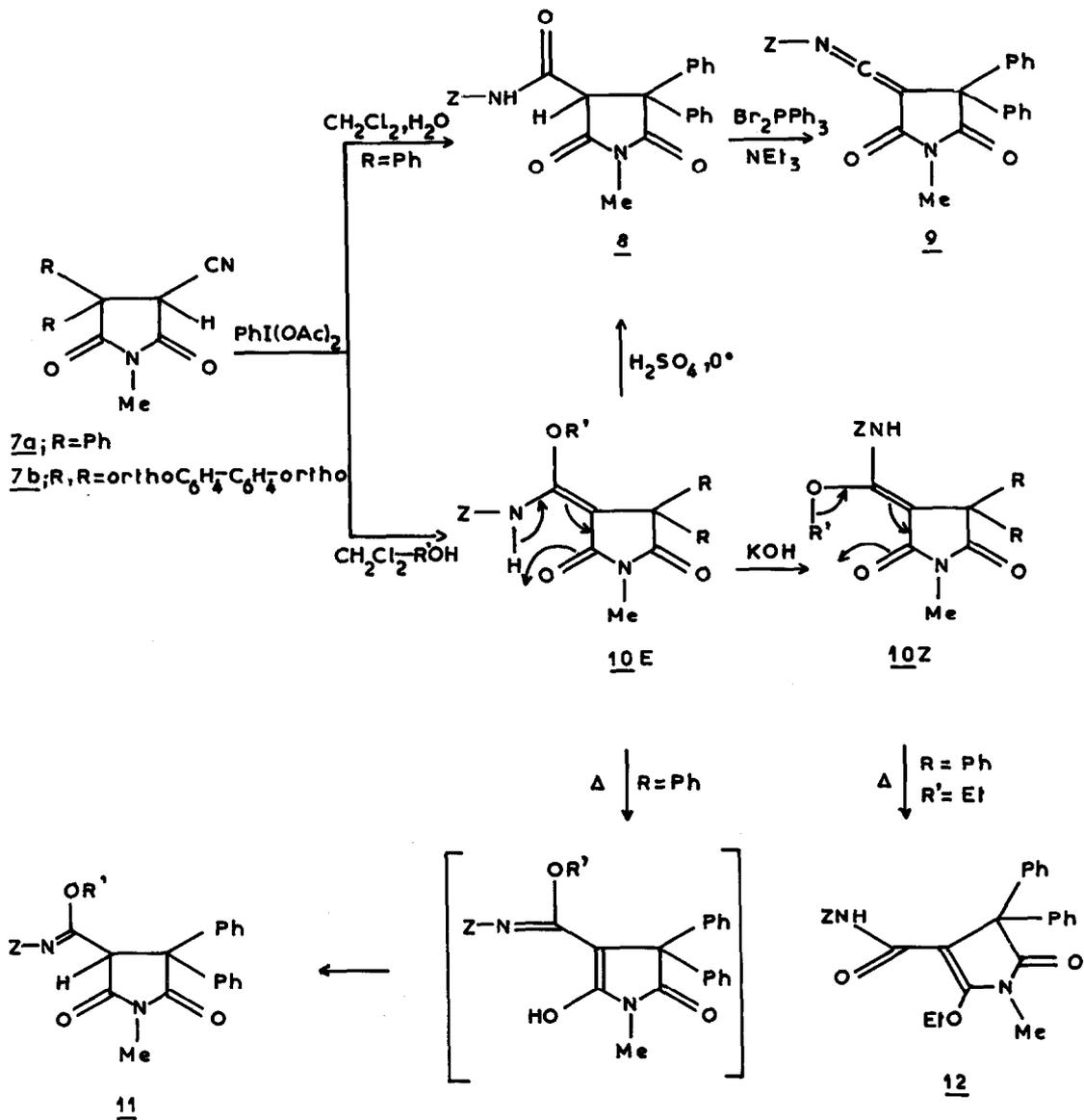
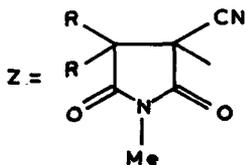


Schéma 2

$R' = Me, Et, iPr$



On sait que le dibromotriphénylphosphorane réagit sur 7, en milieu basique, par l'intermédiaire d'un sel d'azaphosphonium ⁽⁶⁾. $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ et Br_2PPh_3 ont donc un comportement identique vis à vis des amides 7 ou de leurs carbanions.

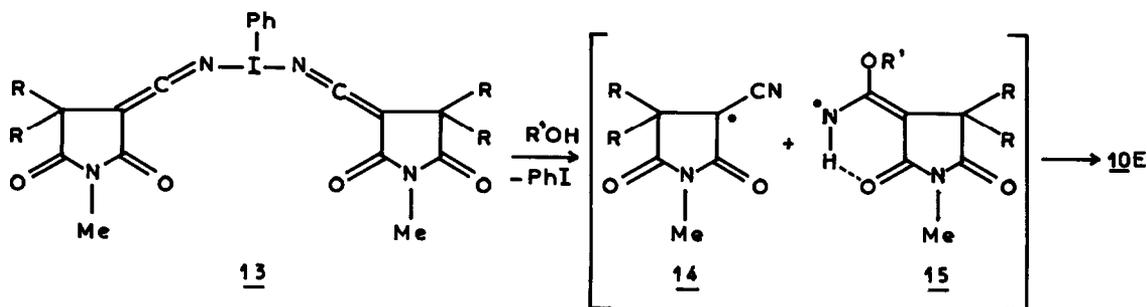


Schéma 3

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A. SEVENO, G. MOREL, A. FOUCAUD et E. MARCHAND, Tetrahedron Letters, 1977, sous presse.
- 2 - H.J. BESTMANN, J. LIENERT et L. MOTT, Ann. Chem. 718, 24 (1968).
- 3 - Les protons du groupe $\text{R}' = \text{Et}$ sont davantage blindés par les substituants R dans les isomères 10 E que dans les isomères 10 Z. Par exemple, les δ_{CH_3} (triplet) dans CDCl_3 : 0,99 (10 a Z) ; 0,76 (10 a E) ; 1,00 (10 b Z) ; -0,40 (10 b E) (signal à champ plus fort que le TMS).
- 4 - C.W. SPANGLER, Chem. Rev., 76, 187 (1976).
- 5 - Tous les composés décrits sont cristallisés et caractérisés par leur analyse élémentaire, leurs spectres IR, RMN et de masse. Les amides 8 s'associent fortement aux divers solvants utilisés (C_6H_6 , Et_2O , $\text{R}'\text{OH} \dots$). Les composés 8, 9, 10 et 11 présentent une bande $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$, très faible, vers 2255 cm^{-1} .
- 6 - M.F. POMMÉRET-CHASLE, A. FOUCAUD et M. HASSAIRI, Tetrahedron, 30, 4181 (1974).
F. TEXIER, E. MARCHAND et A. FOUCAUD, C. R. Acad. Sci., 281C, 51 (1975).