

REACTIONS RETRODIENIQUES - VI
 SYNTHÈSE DE LA N-METHYLCÉTENIMINE ET DE L'AMINO-1 METHYL-2 PROPENE-1
 PAR REACTION DE RETRO-DIELS-ALDER.

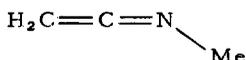
Jean-Louis Ripoll^{*}, Hervé Lebrun et André Thuillier.

(Département de Chimie, Université, F 14032 Caen Cedex, France).

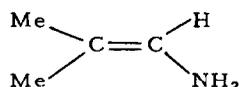
(Received in France 7 November 1977; received in UK for publication 8 December 1977)

Les énamines tertiaires et les céténimines aromatiques sont bien connues (revues ^{1,2}) ; un nombre limité de céténimines substituées par des groupes aliphatiques encombrants ^{2,3}, d'énamines primaires contenant des substituants stabilisants ¹ et, récemment, d'énamines aliphatiques secondaires ⁴, a été également décrit ; par contre, bien que les céténimines ou les énamines primaires, non substituées ou substituées uniquement par des groupes méthyle, présentent un intérêt aussi bien théorique que comme intermédiaires de synthèse, aucune préparation de ces composés n'a encore été décrite, vraisemblablement par suite de leur trop grande réactivité dans les milieux chimiques conventionnels.

La réaction de Rétro-Diels-Alder, utilisée dans les conditions de la thermolyse - éclair, nous étant apparue (⁵ et réfs. ant.) comme une voie d'accès efficace à différentes classes de composés insaturés réactifs, nous avons entrepris la synthèse par cette méthode et l'étude de diverses céténimines, méthylèncéténimines et énamines primaires aliphatiques simples et rapportons ici nos premiers résultats avec l'obtention de la céténimine 1 et de l'énamine 2.



1

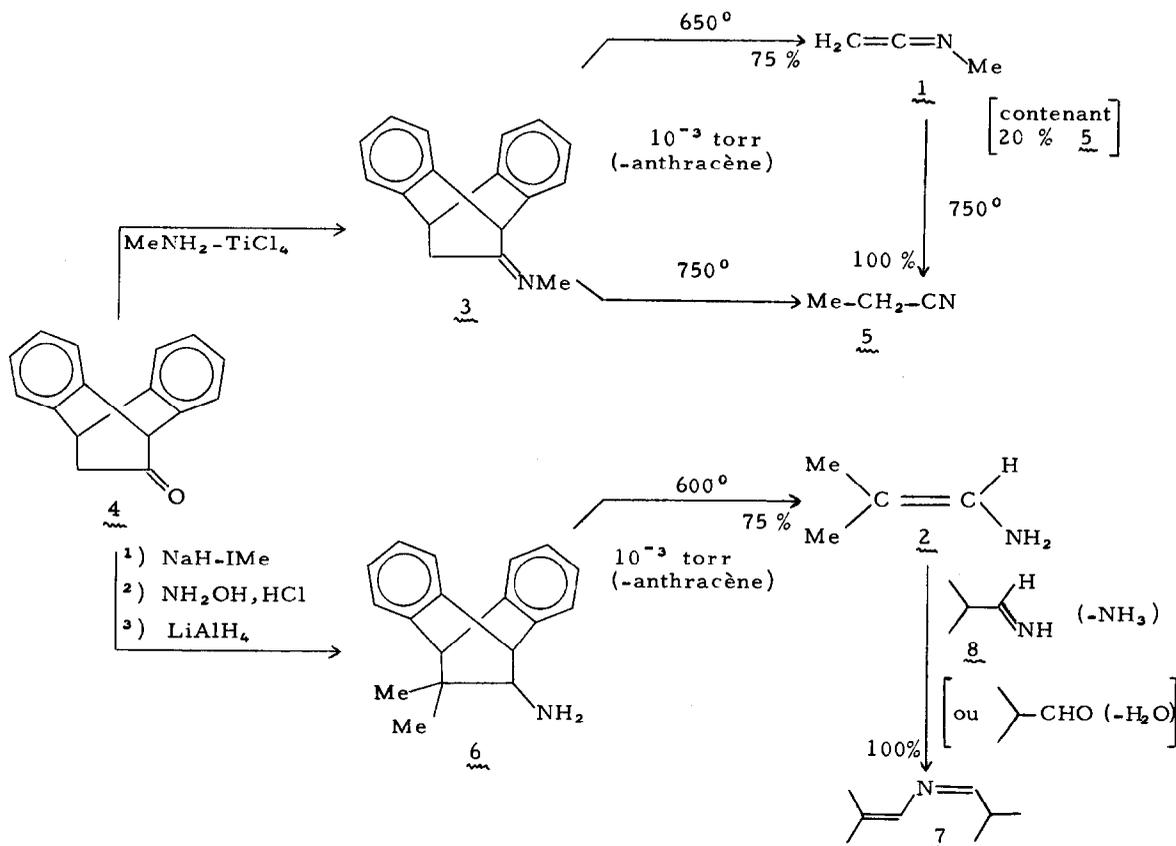


2

La N-méthylimine 3, obtenue à partir de la cétone 4, conduit, par thermolyse à 650°⁷, à la céténimine 1 (accompagnée de 20 % de propionitrile 5) ; 1 présente bien les valeurs attendues de $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (2040 cm⁻¹), $\delta^1\text{H}$ [2,92 (2 H quart.) et 3,13 ppm (3 H t.) (J= 2,4 Hz) dans CCl₄] et $\delta^{13}\text{C}$ [32,36 (-Me), 39,16 (=CH₂) et 188,75 ppm (=C=) dans CDCl₃, (valeurs en accord avec celles obtenues ⁸ pour différentes phénylcéténimines)] .

Le composé 1 subit à une température plus élevée (750°) une migration 1,3 du groupe méthyle conduisant quantitativement au propionitrile 5 (l'étude d'un réarrangement similaire, récemment observé dans le cas d'arylcéténimines, à amené les auteurs ⁹ à proposer pour celui-ci un mécanisme radicalaire) ; à la température ambiante, 1 se résinifie lentement, aucune isomérisation en 5 n'est observée.

La cétone 4 est méthylée ⁵ et convertie en l'oxime correspondante qui est finalement réduite en l'amine 6 ; par thermolyse, 6 conduit uniquement (en dehors de l'anthracène) à l'énamine primaire 2, IR (CCl₄) : 3460, 3380, 1605 (NH₂) et 1682 cm⁻¹ (C=C) ; $\delta^1\text{H}$ (CDCl₃) : 1,52 et 1,60 (6 H), 2,40 (2 H amine) et 5,75 ppm (1 H) ; $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl₃) : 14,93 ($\text{C}=\text{N}$), 22,46 ($\text{C}=\text{N}$), 105,52 ($\text{>C}=\text{N}$) et 124,76 ppm ($\text{>C}=\text{N}$) (signaux attribués en se référant à ¹⁰).



A température ambiante, l'énamine **2** se transforme lentement (temps de demi-vie : environ 20 h), avec élimination d'ammoniac, en l'azadiène **7**¹¹, résultant de la réaction de **2** sur l'imine tautomère **8** dont la présence n'est donc pas observée (le même composé **7** est quantitativement obtenu, avec élimination d'eau, par réaction de l'énamine **2** sur l'isobutyraldéhyde).

Références

- 1 A.G. Cook, *Enamines*, M. Dekker Ed., New York, 1969.
- 2 G.R. Krow, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 1971, **10**, 435.
- 3 Y. Ito, T. Hirao, N. Ohta et T. Saegusa, *Tetrahedron Letters*, 1977, 1009.
- 4 B. de Jeso et J.C. Pommier, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1977, 565.
- 5 J.L. Ripoll et A. Thuillier, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 1333.(partie V de cette série).
- 6 S. Wawzonek et J.V. Hallum, *J.Org.Chem.*, 1953, **18**, 288.
- 7 J.L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1974, 2567
- 8 J. Firl, W. Runge, W. Hartmann et H.P. Utikal, *Chem.Letters*, 1975, 51.
- 9 K.W. Lee, N. Horowitz, J. Ware et L.A. Singer, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1977, **99**, 2622.
- 10 Md. G. Ahmed et P.W. Hickmott, *J.Chem.Soc.Perkin II*, 1977, 838,
- 11 R.H. Hasek, E.U. Elam et J.C. Martin, *J.Org.Chem.*, 1961, **26**, 1822.