

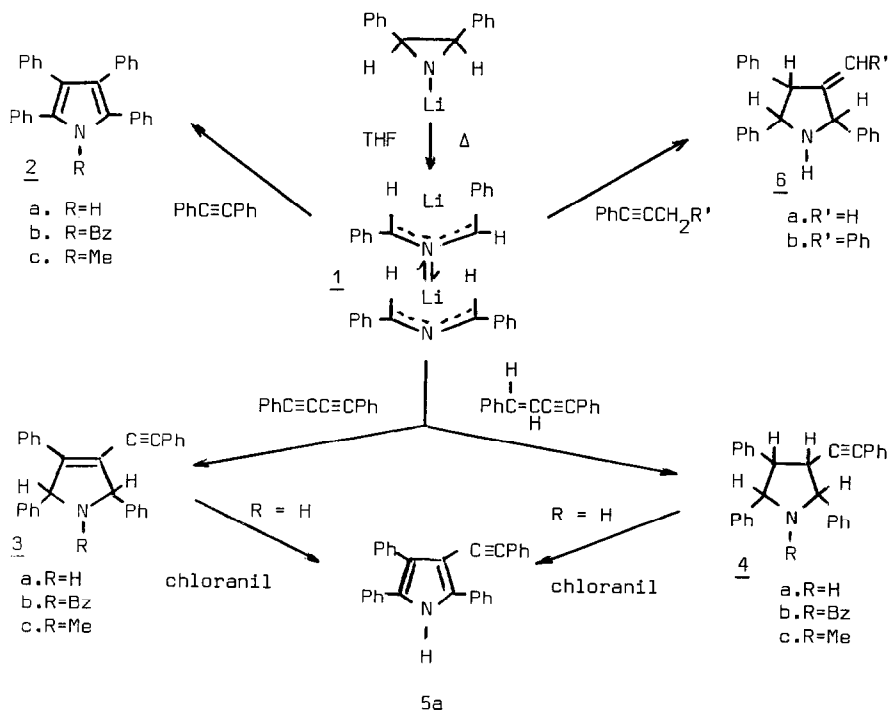
CYCLOADDITION POLAIRE ANIONIQUE EN SERIE ACÉTYLÉNIQUE :  
 UNE PRÉPARATION AÏSÉE DE PHENYLETHYNYLPYRROLIDINES  
 - PYRROLINES ET- PYRROLES

L. VO-QUANG et Y. VO-QUANG

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique  
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie de PARIS,  
 Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 390  
 11, rue P. et M. Curie  
 75231 PARIS Cedex 05

La cycloaddition polaire anionique (1) de diphényl-1,3 aza-2 allyllithium et d'arylpropynes constitue une voie d'accès directe aux méthylène pyrrolidines (2). Ce réactif, préparé à partir de la benzylidène-benzylamine peut donner lieu à des réactions concurrentes lorsqu'il est opposé à des acétyléniques activés. Il peut être également obtenu par ouverture thermique d'aziridines N-lithiées (3). Or, l'ouverture thermique des aziridines N-substituées est bien connue (4) ; elle conduit par exemple, avec des acétyléniques activés, à des pyrrolidines-3N-substituées par cycloaddition dipolaire - 1,3 des ylures d'azométhines intermédiaires.

En opposant divers acétyléniques conjugués au diphényl-1,3 aza-2 allyllithium 1 préparé par ouverture thermique de la cis-diphénylaziridine N-lithiée, nous avons pu mettre au point une méthode de préparation quantitative de pyrrolidines, pyrrolines-3 et pyrroles non N-substitués. Cette méthode permet également d'obtenir directement les dérivés N-alkylés des mêmes composés.



La cis diphényl-2,3 aziridine a été préparée par cyclisation du N-(chloro-2 diphényl-1,2 éthyl-1) carbamate d'éthyle (5). Elle est facilement lithiée par le butyllithium dans le tétrahydrofurane, sous courant d'argon, puis elle s'ouvre complètement à l'ébullition du solvant en une heure. Le diphényl-2,3 aza-2 allyllithium 1 résultant est refroidi à  $-70^{\circ}$  avant l'introduction du phénylpropyne, du diphényl-1,3 propyne, du tolane, du diphényl-1,4 butényne ou du diphénylbutadiène. Le milieu réactionnel est alors maintenu à cette température pendant un certain temps avant hydrolyse, sauf dans le cas du tolane où une température d'environ  $20^{\circ}$ , pendant plusieurs heures, s'avère nécessaire. Les tétraphénylpyrrole 2a ( $F = 216^{\circ}$ ) (9), phényléthynyl-3 triphényl-2, 4, 5 pyrroline-3 3a ( $F=118^{\circ}$ ), phényléthynyl-3 triphényl-2, 4, 5 pyrrolidine 4a ( $F=125^{\circ}$ ) (6), alkyldène-3 triphényl-2, 4, 5 pyrrolidines 6a (2) et 6b ( $F=148^{\circ}$ ) ont été ainsi préparés.

Si on traite le milieu réactionnel, avant hydrolyse, par le bromure de benzyle ou le sulfate de méthyle on recueille les dérivés N-alkylés correspondants 2b ( $F=218^{\circ}$ ), 3b ( $F=128^{\circ}$ ), 4b ( $F=129^{\circ}$ ) ainsi que 2c ( $F=210^{\circ}$ ) (10), 3c ( $F=130^{\circ}$ ) et 4c ( $F=102^{\circ}$ ).

Le phényléthynyltriphényl-2, 4, 5 pyrrole 5 ( $F=152^{\circ}$ ) est obtenu en oxydant la pyrrolidine-3 3a ou la pyrrolidine 4a par le chloranil. Les structures de ces composés sont établies d'après leur analyse centésimale et leur examen en spectroscopie moléculaire. Essentiellement, on relève en IR les bandes d'absorption  $\nu_{N-H}$  :  $3320 - 3430 \text{ cm}^{-1}$  (2a, 3a, 4a, 5a),

$\nu_{C\equiv C}$   $2100 - 2220 \text{ cm}^{-1}$  (3a, 4a, 5a),  $\nu_{C=C}$   $1610 \text{ cm}^{-1}$  (3a), et en R.M.N.  
 (CDCl<sub>3</sub> : XL-100 ou A - 60)  $\delta_{H-N}$  ppm : 2,26 - 2,30 (3a, 4a) 8,33 (5a) ;  
 $\delta_{H_2}$  et  $H_5$  ppm : 5,48 - 5,76 d et 4,85 - 5,45 d  $J \approx 4,7 \text{ Hz}$  (3a, 3b, 3c)  
 4,43 - 4,86 d et 4,49 - 4,02 d  $J_{2,3} = 8,7 - 9,4 \text{ Hz}$ ,  
 $J_{4,5} \approx 9 \text{ Hz}$  (4a, 4b).

Les méthylène-pyrrolidines 6a isomères sont identiques à celles qui avaient été préparées à partir de la benzylidènebenzylamine (2) (6a A  $F = 70^{\circ}$ , 6a B  $F = 85^{\circ}$  ; 6a A/B  $\approx 2$ ). Signalons qu'un mélange de 6aA et 6aB isolé (6a A/B = 9/2) s'équilibre à froid en présence de butyllithium en donnant à nouveau un mélange de 6a A/B  $\approx 2$ .

Cette observation pourrait être en faveur de l'existence d'un équilibre entre un anion cyclique et un anion acyclique dans ces conditions (7). Le diphényl-1,3 propyne, par contre fournit un produit unique 6b

(R.M.N. -  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ppm : 8,58 d, 5,42 s, 4,42 d ; 3,73 t ; 1,83 s).

Ces alkyliidènepyrrolidines 6 proviennent vraisemblablement de l'isomérisation des arylpropynes suivie d'une cyclisation aux arylallènes correspondants. Ces dérivés 6 peuvent être obtenus en effet directement à partir des arylallènes, mais les réactions concurrentes de dimérisation (8) et de polymérisation sont souvent plus rapides.

Les recherches actuellement poursuivies tentent de préciser le processus réactionnel de cette cyclisation - d'expliquer notamment la différence de réactivité observée pour les deux modes de préparation du réactif 1 - et d'en contrôler la stéréochimie par l'emploi d'autres aziridines N-lithiées dans d'autres conditions expérimentales.

1. Th. KAUFFMANN, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1974, 13, 627.
2. L. VO-QUANG, Y. VO-QUANG, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 2963.
3. Th. KAUFFMANN, K. HABERSAAT, E. KOPPELMANN, *Chem. Ber.* 1977, 110, 638.
4. R. HUISGEN, W. SCHEER, H. HUBER, *J. Amer. Chem. Soc.* 1967, 89, 1753 ; H.W. HEINE, P. PEAVY, A.J. DURBETAKI, *J. Org. Chem.* 1966, 31, 3924 ; F. TEXIER, R. CARRIE, J. JAZ, *J. Chem. Soc.* 1972, p. 199.
5. R. MARTINO, Thèse, Toulouse 1973, T.A. FOGLIA, D. SWERN, *J. Org. Chem.* 1967, 32, 75.
6. 4a a été également obtenu à partir de benzyliidènebenzylamine et de diisopropylamidure de lithium opposés au diphényl-1,4 butényne : B. CARBONI, travaux non publiés.
7. S. SINBANDHIT, Thèse Rennes 1977 ; J. HAMELIN, communication privée
8. M.C. CASERIO in *Selective Organic Transformations*, vol. 1, Ed. B.S. THYAGARAJAN, Wiley 1970, p. 239.
9. Th. KAUFFMANN, H. BERG, E.KOPPELMANN, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1970, 9 380.
10. R. HUISGEN, Brevet U.S. 3 285 931, 1966, *Chem. Abst.* 1967, 66, 55380s.

(Received in France 16 July 1978)