

CYCLOADDITION DES YNAMINES AVEC LE BUTADIENE CATALYSEE PAR LE FER(0) :
SYNTHESE DE CYCLOHEXADIENAMINES-1,4 ET DE CYCLOHEXENONES β,γ ET α,β -INSATUREES.

Jean Pierre GENET, Jacqueline FICINI *

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse

Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

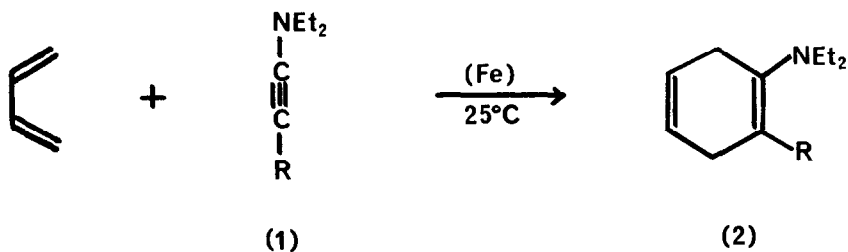
Université Pierre et Marie Curie

8, rue Cuvier - 75005 Paris.

Ynamines and butadiene are codimerized in presence of iron (zero) to lead, with good yields, to 1,4 cyclohexadienamines, the hydrolysis of which can produce either β,γ or α,β unsaturated cyclohexenones depending on the conditions reaction.

Nous décrivons dans cet article le premier exemple de cycloaddition des ynamines avec les diènes conjugués qui, comme le butadiène ne présentent pas de caractère électrophile¹. Cette réaction est une codimérisation rendue possible grâce à la catalyse par métal de transition. Le butadiène et les ynamines ne réagissent pas, en effet, en absence du système catalytique obtenu par réduction des sels ferriques avec les organométalliques et connu pour codimériser les hydrocarbures insaturés² [ce système catalytique dont l'activité est similaire à celle du complexe biscyclooctatétraène fer est décrit comme contenant du fer de valence zéro² et symbolisé par (Fe) dans le schéma 1].

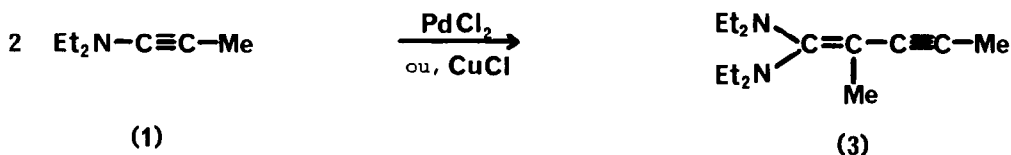
Dans le cas des ynamines (1) et du butadiène décrit ici, la cycloaddition de type 2 + 4 est particulièrement aisée et conduit de façon univoque, avec des rendement pouvant atteindre 80 %, aux cyclohexadiénamines-1,4 non conjuguées (2), sans trace d'isomérisation en diènes conjugués-1,3.



R = CH₃, iso C₃H₇, C₅H₁₁, C₆H₅

Schéma 1

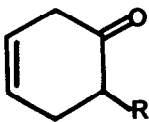
Nous avons observé que le catalyseur au fer est le seul système capable jusqu'alors de provoquer la cycloaddition des ynamines avec le butadiène. Les sels de cuivre (CuCl) ou de palladium (PdCl₂) provoquent, en effet, dans les mêmes conditions, une dimérisation des ynamines³ en aminal de cétène (3) sans que l'on puisse déceler une cyclocodimérisation avec le butadiène, tandis que les complexes au ruthénium H₂RuP(Ph)₃ polymérisent l'ynamine à cette même température :



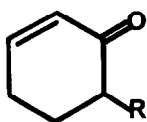
En présence de fer(0), par contre, la cycloaddition, particulièrement aisée, est terminée en 15 h, à 25°C, en suivant le protocole expérimental suivant : l'ynamine (1)⁴ (1 éq) est introduite, à -10°C, dans le catalyseur préparé selon² par addition d'une solution étherée 3N de chlorure d'isopropylmagnésium (0,6 éq) dans le chlorure ferrique anhydre (0,1 éq) additionné du butadiène (10 éq), à -20°C. Le mélange réactionnel est maintenu, à 25°C, en tube scellé pendant 15 h et les diénamines (2) sont purifiées⁵ par traitement acide, à 0°C (solution d'acide chlorhydrique à 10 %) suivi de neutralisation par une solution saturée de carbonate de potassium.

Les conditions opératoires utilisées pour cette purification ne provoquent ni l'hydrolyse, ni l'isomérisation des cyclohexadiénamines-1,4 en systèmes diéniques conjugués comme c'est le cas lors de la réduction des ortho-anilines par les métaux dissous^{6a,b}.

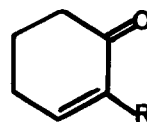
La méthode décrite ici permet donc d'atteindre à volonté, à partir des énamines (2), soit les cyclohexénonnes β,γ insaturées (4)⁷, soit leurs isomères conjugués (5) ou (6).



(4)



(5)



(6)

a : R = CH₃ ; b : R = C₅H₁₁

Ainsi, par exemple, les cycloadduits (2) ($R = \text{Me}$ et $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$) sont hydrolysés (AcOH , 60 %, 48 h, 0°C) en alkyl-2 cyclohexen-4 one-1 (4) avec des rendements quantitatifs en produits bruts (pureté : 90 %); (4a) : $[\text{IR (film)} : 1710 \text{ cm}^{-1} ; \text{RMN (CCl}_4) : 5,8 \text{ (m, -CH=CH-), } 1,1 \text{ (d, CH}_3)]$ et (4b) : $[\text{IR (film)} : 1710 \text{ cm}^{-1} ; \text{RMN (CCl}_4) : 5,8 \text{ (m, CH=CH)}]$.

Les cyclohexénones (4) sont isomérisées en cétones conjuguées (5) par traitement classique en milieu acide^{6b}. Cependant, cette isomérisation peut être réalisée très simplement et avec des rendements quantitatifs à l'aide d'une quantité catalytique (3-5 %) du chlorure de tris(triphényl)phosphine rhodium⁸ : $\text{RhCl(Ph}_3)_3$ au reflux du chloroforme⁹.

En présence de chlorure de rhodium ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), les cyclohexénones (4) peuvent être, par contre, isomérisées selon^{10a} en cétones conjuguées de type (6)¹¹.

La méthode de synthèse des diénamines décrite ici présente donc sur la méthode utilisant la réduction de Birch des anilines⁶, l'avantage de pouvoir atteindre les diénamines (2) qui, non seulement ne sont pas conjuguées, mais encore possèdent ce qui est inhabituel, la double liaison de l'énamine la plus substituée. Elle permet, de plus, d'envisager la synthèse de dérivés où le groupe R est réductible et celle de systèmes bicycliques pontés à partir de la cycloaddition des ynamines avec les cyclopentadiènes ou cyclohexadiènes ; nous explorons ces possibilités.

Ces recherches ont bénéficié d'une aide du C.N.R.S., A.T.P. : Chimie de coordination 1977.

Références et notes :

- 1) a) Pour un exemple de cycloaddition des ynamines avec les diènes électrophiles, voir : J. Ficini, A. Duréault, G. Révial, A.M. Touzin, *Tetrahedron Letters*, 1025 (1974) ; G. Révial, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Paris (1974).
b) Pour une revue sur la cycloaddition des ynamines avec les systèmes électrophiles, voir : J. Ficini, *Tetrahedron*, 32, 1449 (1976).
- 2) A. Carbonaro, A. Greco, D. Dall'Asta, *J. Org. Chem.*, 33, 3945 (1968).
- 3) Cette dimérisation a déjà été observée en présence de sels de cuivre : J. Ficini, J. d'Angelo, S. Falou, *Tetrahedron Letters*, 1645 (1977).
- 4) Les ynamines sont préparées selon : J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. France*, 871 (1964) ; 2787 (1965) ; le N,N diéthylaminopropyne est commercial (FLUKA).
- 5) Les rendements en diénamines (2) ainsi purifiées (la distillation de ces diénamines provoque une importante polymérisation) sont de : 80 % pour $R = \text{CH}_3$; 60 % pour $R = \text{iso C}_3\text{H}_7$; 50 % pour $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$ et 40 % pour $R = \text{C}_6\text{H}_5$. Ces dérivés ont des propriétés spectrales (IR, UV, RMN) en accord avec la structure donnée. Les spectres UV ne présentent pas l'absorption à 300 nm ($\epsilon = 10\ 000$) caractéristique des cyclohexadiénamines 1-3 obtenues par réduction de Birch des anilines correspondantes (voir 6c).

Les spectres de RMN du proton présentent tous (sauf, si $R = C_6H_5$), un multiplet étroit centré à 5,7 ppm (2H). Dans le cas où $R = CH_3$, le méthyle vinylique est un singulet à 1,75 ppm (3H), tandis que les méthyles du groupe N,N diéthylamino se présentent en un triplet à 0,9 ppm (6H). Le spectre RMN du ^{13}C a été pris dans le cas de (2) : $R = CH_3$, sur un appareil Bruker WP 80, dans le deutéro-acétonitrile (CD_3CN) ; δ : 134,8. 166,7. 47,3. 33,5. 21,7. 18,3. 14 ppm.

- 6) Voir, par exemple : a) A.J. Birch , J. Chem. Soc. , 593 (1946) ; b) G. Stork, W.N. White, J. Amer. Chem. Soc. , 78, 4604 (1956) ; c) B.B. Millward , J. Chem. Soc. , 26 (1960) ; d) A.J. Birch, E.C. Hutchinson, G. Subba Rao , J. Chem. Soc. , 657 (1970).
- 7) Pour une méthode récente de synthèse des cyclohexénones β - γ , voir : R.E. Donaldson, P.L. Fuchs , J. Org. Chem. , 42, 2034 (1977).
- 8) Ce catalyseur est connu pour isomériser les oléfines, voir par exemple : A.J. Birch, G.S.R. Subba Rao , Tetrahedron Letters , 3797 (1968), dans le cas des diènes 1-4 ou E.J. Corey, J.W. Suggs , J. Org. Chem. , 38, 3224 (1973) dans celui des éthers allyliques.
- 9) La réaction est conduite pendant 5 h, pour (5a) : [E_{70} 90-100°C ; Rdt = 95 % ; IR (film) : 1670 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) : 6,8 (m,HC=), 5,8 (d,=CH), 1,1 (d, CH_3) (Litt.^{6b})] et pendant 18 h pour (5b) : [$E_{0,7}$ 120-130°C ; Rdt = 95 % ; IR (film) : 1670 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) : 6,6 (m,HC=) 5,7 (d,=CH) (Litt. : S.C. Goyal, S.M. Gupta , Ann. Chim. Paris , 2, 57 (1977))].
- 10) a) P.A. Grieco, M. Nishizawa, N. Marinovic , J. Amer. Chem. Soc. , 98, 7102 (1976) ; b) J. Andrieux, D.H.R. Barton, H. Patin , J. Chem. Soc. , Perkin I, 359 (1977).
- 11) Avec ce catalyseur, nous avons trouvé, après 24 h, à 100°C, selon ^{10a} que la cétone (6a) formée comme attendu à partir de (4a) est accompagnée d'environ 10 % (RMN) de cétone (5a).

(Received in France 8 February 1979)