

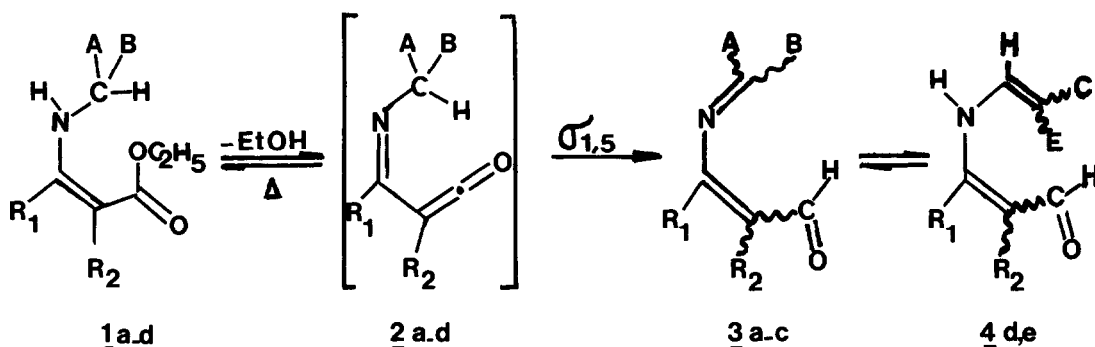
REARRANGEMENTS SIGMATROPIQUES [1,5] ET DIMERISATION
 D' α -IMINOCÉTÈNES ENGENDRÉS PAR THERMOLYSE D'ENAMINOESTERS

A. MAUJEAN, G. MARCY et J. CHUCHE
 Laboratoire de Chimie Organique Physique
 E.R.A. 688 51062 Reims-France

Summary : α -Iminoketenes derived from thermolysis of enaminoesters yield azadienals by [1,5] sigmatropic hydrogen shift and dimerization products by [4+2] cycloaddition

Les α -Iminocétènes 2 sont des espèces très réactives pour lesquelles deux types de réactions concertées ont été décrites : d'une part une électrocyclisation à six électrons avec participation d'une liaison double conjuguée du substituant porté par l'atome d'azote

($>C=O^1$, $>C=C^2$, $>C=N^3$) et d'autre part une cycloaddition [4+2] avec des diénophiles^{4,5}. Il faut noter que la formation intermédiaire de 2 est le plus souvent postulée et que les exemples connus de cycloaddition font exclusivement intervenir l' α -iminocétène dérivant de l'acide



1a : $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, A = Ph, B = H
1b : $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{H}$, A = Ph, B = H
1c : $R_1, R_2 = -(\text{CH}_2)_3-$, A = B = CH_3
1d : $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{H}$, A = CH_3-CH_2- , B = H
1e : $R_1, R_2 = -(\text{CH}_2)_3-$, A = CH_3-CH_2- , B = H

3a : A = Ph, B = H
3b : A = Ph, B = H
3c : A = B = CH_3
4d : C = CH_3 , E = H
4e : C = CH_3 , E = H

Schéma 1

anthranilique (R_1, R_2 : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$). De plus, dans cette dernière réaction, un mécanisme en plusieurs étapes sans participation de l'intermédiaire 2 est beaucoup plus probable⁵. Nous montrons, dans ce travail, que des α -iminocétènes engendrés par thermolyse d'énaminoesters 1 subissent un réarrangement sigmatropique [1,5] lorsque le carbone en α de l'azote porte un atome

d'hydrogène (schéma 1), soit une dimérisation par cycloaddition [4+2] lorsque le substituant est un radical tertibutyle.

Un préalable à cette étude était la synthèse rapide et à bon rendement des énaminocarbonyls 1. Deux voies d'approche ont été retenues : d'une part la condensation d'amines primaires et d'ammoniac sur des esters α,β -acétyléniques⁶, d'autre part la condensation d'amines primaires sur les β -cétoesters. Les rendements obtenus ont été acquis après une étude systématique de différents catalyseurs.⁷⁻⁸

Tableau I. Produits de thermolyse des énaminocarbonyls 1a-e

Enaminocarbonyl	Température de Thermolyse	Taux de conversion	Rendements %
<u>1a</u>	412°	91%	<u>3a</u> : 14 **
<u>1b</u>	432°	94%	<u>3b</u> : 20,5**
<u>1c</u>	420°	84%	<u>3c</u> : 35 ****
<u>1d</u>	420°	81%	<u>4d</u> : 80 ****
<u>1e</u>	428°	83%	<u>4e</u> : 65 ****

**Rendements appréciés au niveau du thermolysat brut

****Rendements après purification par chromatographie sur colonne de Florisil

****Rendement après purification par distillation ($Eb_{0,02}$ 47°) Rendement brut : 81%.

La thermolyse est effectuée à 400°-450°C en phase vapeur sous vide (15 Torr) et sur une colonne de billes de verre. L'énaminocarbonyl éthylé 1 (0,5 g à 1 g) en solution dans 10 cm³ d'un solvant inerte (THF ou CCl₄) est introduit goutte à goutte en 15 mn. Le thermolysat est collecté dans un piège plongé dans l'azote liquide. Un poids connu d'étalon interne est ensuite ajouté pour déterminer le taux de conversion de la réaction par R.M.N. Dans tous les cas, on assiste à la libération d'éthanol et à la formation quantitative de l'énaminocarbonyl méthylé 1' lorsque la réaction est conduite en présence de méthanol.

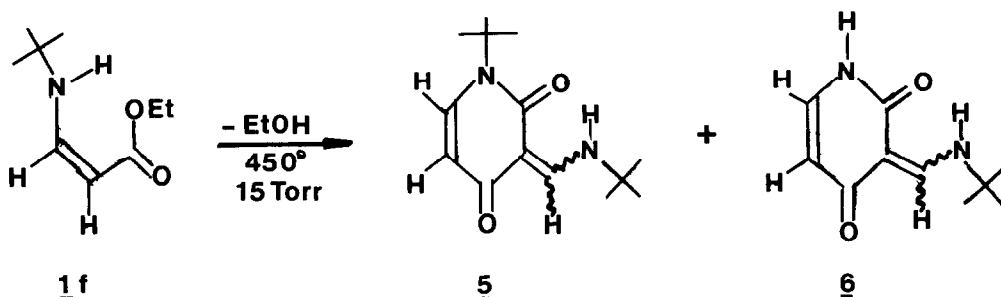
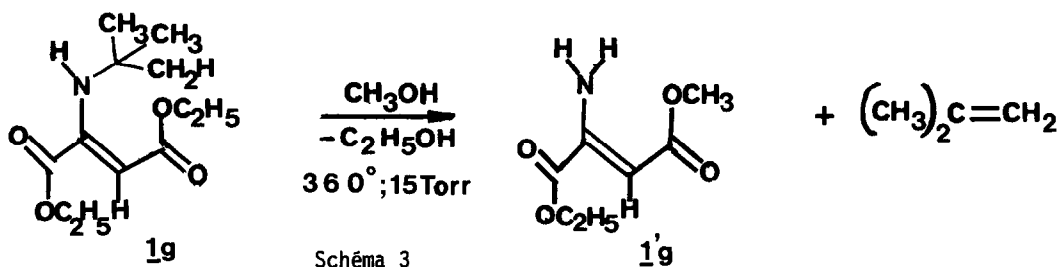


Schéma 2

Les résultats rassemblés dans le Tableau I, relatifs à des alcoyl- et benzyl-énaminoesters 1, font apparaître la formation d'aza-4-diénals 3a-c et 4d,e (Schéma 1). Les diénals 3a-e sont vraisemblablement formés par transposition sigmatropique [1,5] d'hydrogène dans l' α -iminocétène. Ils peuvent dans certains cas (3d,e) subir une prototropie [1,3] conduisant aux diénals non conjugués correspondants (4d,e). Ces azadiénals sont un mélange de deux isomères dont la structure a été établie par R.M.N. du proton.^{9,10}

En série benzylque, les rendements sont faibles par rapport à la série alcoylée. L'azadiénal 3c est obtenu avec un rendement brut de 81% mais il subit aisément une hydrolyse en formyl-1 amino-2 cyclopentène¹¹ par traitement à l'éther humide en présence de silice (R^t 60%). Il a dû être purifié de ce fait par distillation. Par ailleurs, l'azadiénal 3a est accompagné du N-benzylformamide¹² dont nous n'expliquons pas encore la formation. Le rendement en produit purifié est de 18%.

Ainsi l'obtention des azadiénals 3 et 4 confirme la formation intermédiaire d' α -iminocétènes lors de la thermolyse d'énaminoesters. Afin d'interdire le réarrangement sigmatropique [1,5] qui s'apparente à celui observé avec les vinylcétènes¹³ et d'accéder éventuellement à des N-alcoylazétinones¹⁴ (tautomères de valence des α -iminocétènes) nous avons étudié le comportement thermique des énaminoesters N-tertiobutylés 1f et 1g.



La thermolyse en régime dynamique (450°-15 Torr) de 1f conduit au composé 5 (schéma 2) provenant de la dimérisation de l' α -iminocétène (2f) accompagné de son homologue détertiobutylé 6 (R^{dt} 66%, 5/6 = 88/12)¹⁵. La structure de ces composés a été établie par analogie avec le produit de dimérisation de l'acétocétène¹⁶ et confirmé par R.M.N. ¹H et ¹³C.

Cette dimérisation n'est pas observée avec 1g lequel, thermolysé à 360°C en présence de méthanol, redonne quantitativement l'énaminoester mixte 1'g et l'isobutène (détecté par R.M.N. A plus haute température (430°) 1g et 1'g conduisent exclusivement au cyanocétate d'éthyle identifié par comparaison à un échantillon authentique. La formation de ce composé peut s'expliquer par le réarrangement de l'éthoxycarbonyl-2 azirine^{17,18} provenant de la décarbonylation de l'éthoxycarbonyl-4 azétinone.

Références et Notes

- 1) a) W. STIEGLICH, E. BUSCHMANN et O. HOLLITZER, *Angew. chem. Int. Edit. Engl.*, **13**, 533 (1974).
- b) G. MAIER et U. SCHÄFFER, *Tetrahedron Letters*, 1053 (1977).

- 2) a) H.M. BLATTER et H. LUKASZEWSKI, *Tetrahedron Letters*, 855 (1964).
 b) E.M. BURGESS et G. MILNE, *Tetrahedron Letters*, 93 (1966).
 c) A. KRANTZ et B. HOPPE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 6590 (1975).
 d) W. WERNER, *Tetrahedron* 27, 1755 (1971).
- 3) T.L. GILCHRIST, C.J. HARRIS et C.W. REES, *J.C.S. Chem. Comm.*, 487 (1974).
- 4) H. HERLINGER, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 3, 378 (1964).
- 5) a) T. KAMETANI, T. HUGA, C.V. LOC, M. IHARA, M. KOIZUMI et K. FUKUMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 6186 (1976).
 b) T. KAMETANI, C.V. LOC, T. HIGA, M. KOISUMI, M. IHARA et K. FUKUMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 2306 (1977).
 c) T. KAMETANI, T. OSHAWA, M. IHARA et K. FUKUMOTO, *Chem. Pharma. Bull.*, 26, 1922 (1978).
- 6) R. HUISGEN, K. HERBIG, A. SIEGL et H. HUBER, *Chem. Ber.*, 99, 2526 (1966).
- 7) Catalyseurs. HCO_2H : 1a (R^t 80%) ; 1c (R^t 85%) ; 1d (R^t 80%) ; 1e (R^t 86%). POCl_3 : 1b (R^t 70%). Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.
- 8) L'ensemble des différents énaminooesters synthétisés sera décrit ultérieurement.
- 9) RMN (CDCl_3) 3a : 2 Isomères (A/B = 53/47) δ ppm 2,1 (A) et 2,35 (B) (d, 3H, J 0,7 cps) ; 5,50 (m, 1H_{A,B}) ; 7,35 (m, 5H) ; 8,15 (s, 1H_{A,B}) ; 8,4 (A) et 8,55 (B) (d, 1H, J 8 cps).
3b : 2 Isomères (A/B = 60/40) δ ppm 6,15 (A) et 5,85 (B) (d, 1H, J 8 cps) ; 7,40 (m, 10H) ; 8,20 (A) et 8,30 (B) (s, 1H) ; 9,25 (A) et 9,35 (B) (d, 1H, J 8 cps).
3c : δ ppm 1,95 (m, 2H) ; 2,05 (s, 6H) ; 2,55 (m, 4H) ; 9,0 (m, 1H). IR (CHCl_3) ν : 2750, 1680, 1645 et 1590 cm^{-1} .
- 10) RMN (CDCl_3) 4d : 2 Isomères (A/B=68/32) δ ppm: 1,8 (A) et 1,6 (B) (dd, 3H, J 2 cps, J 7 cps) ; 4,75 (qd, 1H_A, J 7 cps, J 8 cps) ; 5,3 (qd, 1H_B, J 7 cps, J 14 cps) ; 5,2 (A) et 5,1 (B) (d, 1H, J 3 cps) ; 6,15 (A) et 6,1 (B) (m, 1H) ; 7,4 (s, 5H) ; 9,2 (A) et 9,1 (B) (d, 1H, 3 cps) ; 12,4 (A) et 12,35 (B) (s, 1H).
4e : 2 Isomères (A/B=62/38) δ ppm 1,65 (A) et 1,70 (B) (dd, 3H, J 2 cps, J 7 cps) ; 1,9 (A) et 1,95 (B) (m, 2H) ; 2,6 (m, 4H) ; 4,7 (A) et 5,15 (B) (m, 1H) ; 6,3 (A) et 6,2 (B) (m, 1H) ; 9,2 (A) et 9,15 (B) (s, 1H) ; 10,8 (A) et 10,7 (B) (s, 1H). IR (CHCl_3) ν : 3440, 2755, 1660, 1620 et 1560 cm^{-1} .
- 11) RMN (CDCl_3) δ ppm 1,95 (m, 2H) ; 2,55 (m, 4H) ; 8,95 (s, 1H) et un massif centré à 6 ppm (2H) F 98° ; IR (CHCl_3) ν : 3500, 2755, 1650, 1520 cm^{-1} .
- 12) RMN (CDCl_3) 2 conformères (A/B=80/20) δ ppm: 4,47 (A) et 4,40 (B) (d, 2H, J 6 cps) ; 5,9 (N-H) 7,33 (s, 5H) ; 8,25 (s, 1H). RMN¹³C (CDCl_3) 42,07 (A) et 45,7 (B) (t) ; 127,6 (A) et 127,06 (B) (d) 127,7 (A) et 127,9 (B) (d) ; 128,7 (A) et 128,9 (B) (d) ; 137,8 (A) et 133,0 (B) (s) ; 161,4 (A) et 164,9 (B) (s).
- 13) P. SCHIESS et P. RADIMERSKI, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 11, 288 (1964).
- 14) a) K.R.H. LOGAN et J.V. RODRICKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 3524 (1963).
 b) K. CLAUSS et H. JENSEN, *Tetrahedron Letters*, 119 (1970).
 c) G. KRETSCHMER et R.N. WARRENER, *Tetrahedron Letters*, 1335 (1975).
 d) N.D. BODNARCHUK et A.A. YATSIHIN, *Zh. org. Khim.*, 13, 954 (1977).
- 15) 5 a été séparé par cristallisation fractionnée (F 169°) et 6 purifié sur colonne de Florisil (Et_2O , CHCl_3) puis sublimé (F 165°).
- 16) a) F. CHICK et N.T.M. WILSMORES, *J.C.S.* 97, 1978 (1910)
 b) A.B. STEELE, A.B. BOESE et M.F. DULL, *J. Org. Chem.*, 14, 460 (1949)
 c) A. MAUJEAN et J. CHUCHE, *Tetrahedron Letters*, 2905 (1976).
- 17) D. KNITTEL, H. HEMETSBERGER, R. LEIPERT et H. WEIDMANN, *Tetrahedron Letters*, 1459 (1970).
- 18) T.L. GILCHRIST, C.W. REES et J.A.R. RODRIGUES, *J.C.S. Chem. Comm.* 14, 627 (1979).