

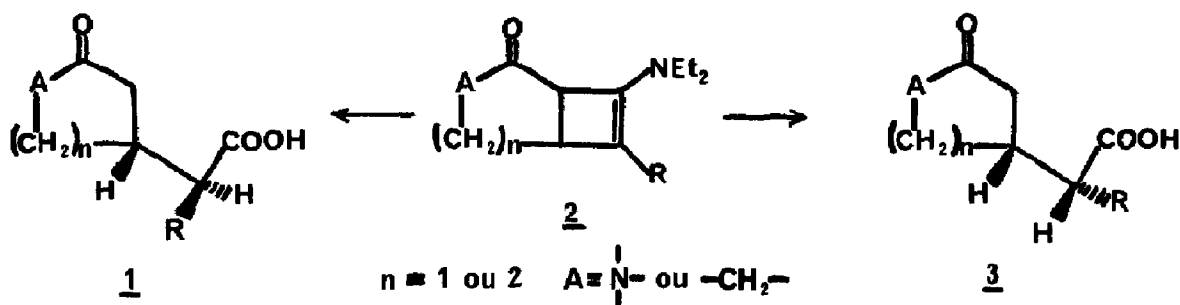
SUR UN PRECURSEUR DU N,N DIETHYLAMINO-1 BUTENE-3 YNE-1
 ET LA STEREOSELECTIVITE DE L'HYDROLYSE DU CYCLOADDUIT
 DE CETTE YNAMINE AVEC LA CYCLOPENTENONE.

Jacqueline Ficini,* Jacques Berlan, Jean d'Angelo

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.

Summary : Ynamine 4, precursor, via retro Diels-Alder reaction of 1-N,N diethylamino 3-buten 1-yne (5), reacts with cyclopentenone to afford the adduct 3a, the hydrolysts of which is, as expected, stereoselectively controlled.

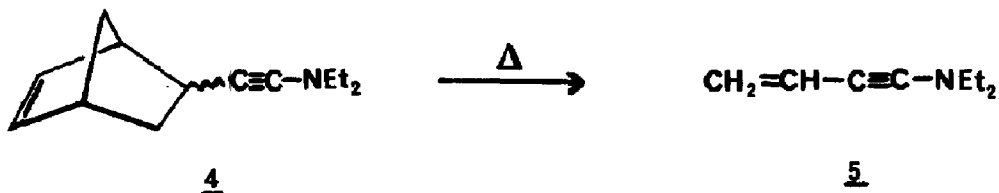
Nous avons décrit, il y a quelques années, une méthode permettant de contrôler la configuration relative de deux centres asymétriques, l'un porté par un cycle à 5 ou 6 chaînons, l'autre exocyclique adjacent à ce cycle. Cette méthode repose sur l'hydrolyse stéréosélectivement contrôlée d'énamines bicycliques de type 2 obtenues par cycloaddition des ynamines avec les cyclopenténones¹, les cyclohexénones¹ ou les valérolactames α, β insaturés².



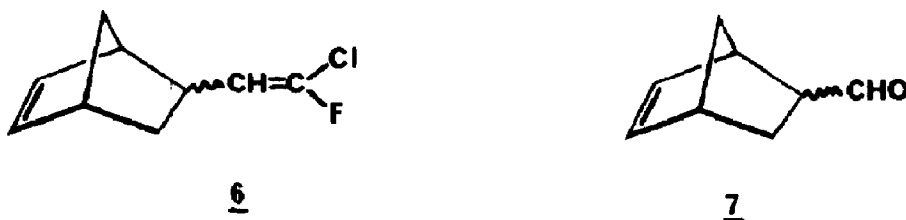
Par cette méthode, il est possible d'obtenir, à volonté, à partir de l'énamine de type 2, soit l'acide 3 lorsque l'hydrolyse est sous contrôle cinétique (solution d'HCl à 10 %), soit l'acide 1 lorsque cette hydrolyse est sous contrôle thermodynamique (solution d'HCOOH à 10 %) ^{1b}.

Pour pouvoir se servir de cette méthode lorsque le centre exocyclique est insaturé (R : $-\text{C}=\text{C}-$), ce qui est le cas de certains produits naturels dont nous désirions faire la synthèse, il fallait qu'une ynamine, porteuse d'un tel groupe puisse être utilisée. Un exemple de ce type d'ynamine est décrit. Il s'agit du N,N diéthylamino-1 butène-3 yne-1 (5)³, mais nous avons constaté qu'elle ne peut convenir dans ce cas. En effet, cette ynamine se polymérise plus vite qu'elle ne réagit sur la cyclopenténone.

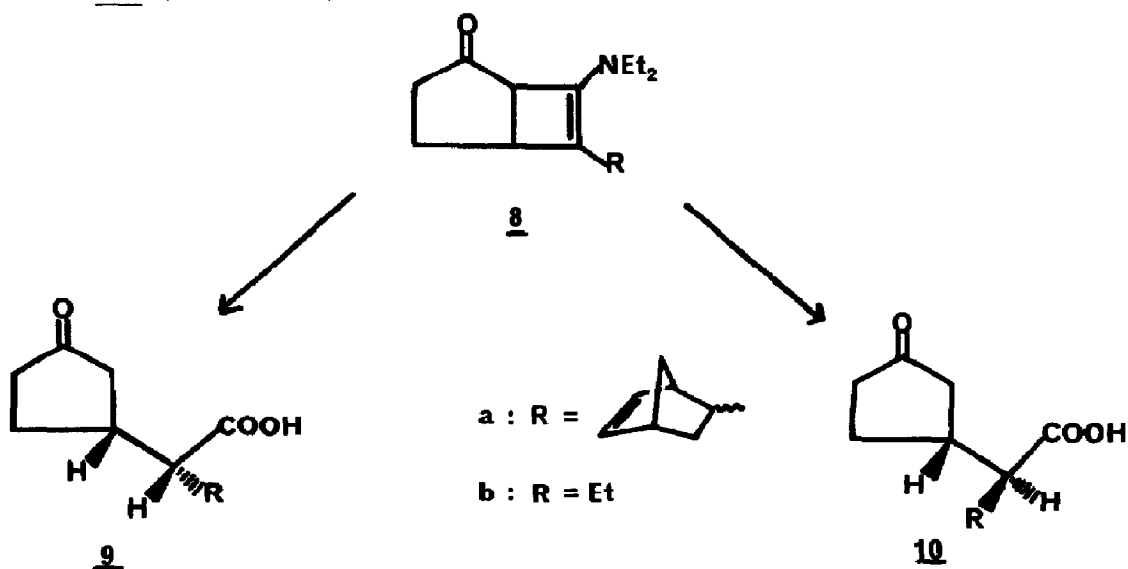
Nous avons donc pensé utiliser des précurseurs de cette ynamine et décrivons ici les premiers résultats obtenus avec l'un d'eux, l'ynamine 4 qui, par réaction rétro-diéniqne (500°C ; 0.05 Torr) engendre quantitativement 5 :



L'ynamine 4⁴ a été obtenue par réaction de 2 équivalents de diéthylamidure de lithium⁵ (0.5 h, 40°C, en présence d'un équivalent de tétraméthyléthylène-diamine) sur le dérivé halogéné 6⁶, obtenu avec 80 % de rendement^{7b} par action du chlorofluorométhylène-triphénylphosphorane^{7a} sur l'aldéhyde 7⁸.



Opposée à la cyclopenténone, l'ynamine 4 conduit à l'adduit bicyclique 8a⁹ qui est hydrolysé sans purification ultérieure. L'hydrolyse de 8a en présence d'acide chlorhydrique dilué selon¹⁰ engendre le céto-acide 9a (Rdt : 60 %), alors qu'en présence d'acide formique à 10 %^{1b}, elle conduit à 10a (Rdt : 60 %).

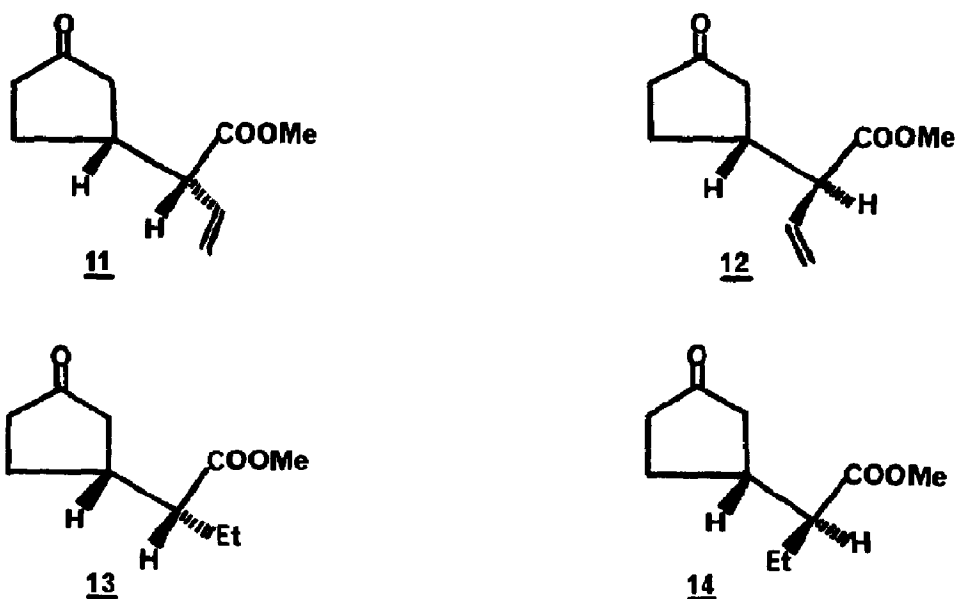


La réaction rétro-diéniqne qui doit libérer le groupe vinylique est effectuée sur les esters méthyliques correspondant aux acides 9a et 10a. Elle conduit quantitativement (500°C ; 0.05 Torr) aux céto-esters 11¹¹ et 12¹² stéréochimiquement purs¹³.

La structure des esters 11 et 12 a été confirmée par réduction (H₂, PtO₂, 20°C) en esters saturés correspondants 13 et 14 et identification de ces derniers avec des échantillons authentiques préparés par hydrolyse de l'adduit 8b.

Ainsi, l'hydrogénation catalytique de 11 conduit quantitativement à 13¹⁴, identique (RMN du ¹³C, point de fusion des semi-carbazones¹⁵) au céto-ester obtenu par estérification (diazométhane) du céto-acide 9b, lui-même obtenu selon¹⁰ par hydrolyse chlorhydrique de l'adduit 8b.

De même, 12 a conduit à 14¹⁶, identique (RMN du ¹³C, point de fusion des semi-carbazones¹⁵) au céto-ester issu de l'estérification du céto-acide 10b, isomère obtenu, quant à lui, par hydrolyse de 8b par une solution d'acide formique selon^{1b}.



REFERENCES et NOTES

- 1) a) Revue récente : J. Ficini, *Tetrahedron*, **32**, 1449 (1976).
b) Voir également : J. Ficini, A. Guingant, *Nouv. J. Chimie*, sous presse (1980) ; A. Guingant, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1979).
- 2) J. Ficini, A. Guingant, J. d'Angelo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 1318 (1979).
- 3) I.A. Maretina, A.A. Petrov, *Zh. Org. Khim.*, **2**, 1994 (1966) (*Chem. Abstr.* **66**, 94638b) ; T.C. Schields, W.E. Billups, N. Kurtz, *Angew. Chem.*, **80**, 193 (1968) ; W.G. Galesloot, M.J.A. de Bie, L. Brandsma, J.F. Arens, *Rec. Trav.*

- Chim. Pays-Bas, 89, 575 (1970) ; D. Strobach, J. Org. Chem., 36, 1438 (1971)
 W. Verboom, R.H. Everhardus, H.J.T. Bos, L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. Pays-
 Bas, 98, 501 (1979).
- 4) E_{0,1} 82°C ; Rdt 80 % ; IR (film) : 2220 cm⁻¹ (mélange endo/exo : 70/30 dé-
 terminé par CPV à partir des amides correspondants obtenus par hydrolyse
 acide de 4).
- 5) H.G. Viehe, Angew. Chem., 75, 638 (1963).
- 6) E₂₀ 76°C ; IR (film) : 1665 cm⁻¹.
- 7) a) A.J. Speziale, K.W. Ratts, J. Amer. Chem. Soc., 84, 854 (1962) ;
 H. Yamanaki, T. Ando, W. Funasaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 756 (1968)
 b) Ce rendement est obtenu en utilisant deux équivalents de réactif de
 Wittig, préparé au moyen du tertioamylate de sodium dans le benzène,
 selon : J.M. Conia, J.C. Lihasset, Bull. Soc. Chim. France, 1936 (1967).
- 8) Ets Fluka (Suisse).
- 9) La cycloaddition est conduite en portant à reflux pendant 6 h un mélange
 équimoléculaire d'ynamine 4 et de cyclopenténone dans un mélange acétoni-
 trile-THF 1:1 ; IR de l'adduit 8a brut (film) : 1725-1640 cm⁻¹.
- 10) J. Ficini, A. Krief, Tetrahedron Letters, 1397 (1970).
- 11) IR (film) : 1730, 1645 cm⁻¹ ; RMN ¹H (CDCl₃) : 6,2-5,0 (m,3H), 3,7 (s,3H),
 3,0 (t,1H) ppm ; RMN ¹³C (CDCl₃) : 217,4 173,1 134,4 118,8 55,5 51,9
 42,6 39,05 38,3 27,6 ppm.
- 12) IR (film) : 1730, 1645 cm⁻¹ ; RMN ¹H (CDCl₃) : 6,1-5,0 (m,3H), 3,7 (s,3H),
 3,0 (t,1H) ppm ; RMN ¹³C (CDCl₃) : 217,3 173,2 134,0 119,1 55,3 51,9
 43,1 39,0 38,2 27,1 ppm.
- 13) Les spectres de RMN du ¹³C de 11 et 12, bien que très voisins, ne sont néan-
 moins pas superposables.
- 14) IR (film) : 1730 cm⁻¹ ; RMN ¹H (CDCl₃) : 3,7 ppm (s,3H) ; RMN ¹³C (CDCl₃) :
 217,6 175,1 52,7 51,4 43,2 39,4 38,5 27,8 24,5 11,8 ppm ; semi-
 carbazone, F : 171°C (méthanol-eau).
- 15) Le point de fusion mélangé des semi-carbazones d'origine différente ne
 présente pas de dépression.
- 16) IR (film) : 1730 cm⁻¹ ; RMN ¹H (CDCl₃) : 3,7 ppm (s,3H) ; RMN ¹³C (CDCl₃) :
 217,9 175,2 52,3 51,3 43,15 39,05 38,5 27,7 24,5 11,65 ppm ;
 semi-carbazone, F : 212°C (méthanol-eau).

(Received in France 28 May 1980)