

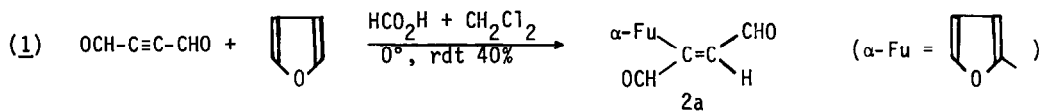
Versatilité de la réactivité de l'acétylènedicarbaldéhyde et d'aldéhydes α -acétyléniques
 à l'égard des diènes conjugués cycliques et hétérocycliques en milieu acide.

Alain GORGUES^a, André SIMON^a, André LE COQ^a et François CORRE^b.

a) Laboratoire de Synthèse Organique, ERA CNRS n° 477 et b) Laboratoire de Chimie Théorique
 LA CNRS n° 254, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes, France.

Summary - Formic solutions of ADCA react with cyclic and heterocyclic conjugated dienes affording the Diels-Alder 1 or pseudo-Michael 2 adducts depending on the nature of the diene. Generalisation to R-C \equiv C-CHO and furan shows a similar behaviour (R=CO₂Et, H) and a third possible pathway (electr. subst. of C=O on α of furan, R=Ar, Alk) ; mechanisms are discussed.

Nous avons récemment montré que les solutions formiques d'acétylènedicarbaldéhyde (ADCA) réagissaient avec les solutions de certains diènes conjugués dans CH₂Cl₂ ou CHCl₃ pour conduire aux adduits de Diels-Alder normalement attendus⁽¹⁾. Nous avons observé, qu'au contraire, ces mêmes solutions réagissent à froid avec le furanne pour conduire au dérivé 2a (config. E) à l'exclusion de l'adduit attendu 1a (éq. 1 et tableau I).



Ce comportement à l'égard du furanne, qui contraste avec celui des alcynes électrophiles en milieu neutre^(2a à 5) est à rapprocher de celui de diverses énones et de l'acroléine en milieu acide^(2a,6) et il s'apparente aux additions de type Michael de nombreux hétérocycles nucléophiles (en particulier azotés) aux alcynes électrophiles^(2 à 8) (voir notamment l'addition du N-benzylpyrrole et de l'acide acétylènedicarboxylique^(3b,9)).

En conséquence, nous nous sommes d'abord proposé d'étudier la réactivité de l'ADCA en milieu acide en fonction de la nature du diène de départ, puis avons étendu cette étude à d'autres aldéhydes α -acétyléniques.

Résultats

1°) Cas de l'ADCA. Le tableau 1 montre qu'on observe la formation des adduits de type Michael 2 (éventuellement accompagnés des adduits de Diels-Alder 1) au départ de systèmes diéniques à caractère aromatique, et que les diènes non aromatiques mènent exclusivement aux adduits 1.

Nous avons par ailleurs noté l'importance de l'acidité du milieu réactionnel sur le déroulement de la réaction : par exemple, alors qu'en présence de HCO₂H le diphénylfulvène s'additionne à l'ADCA pour conduire au mélange 1e+2e indiqué, en milieu neutre il ne conduit en revanche qu'à 1e.

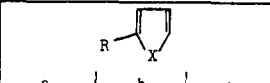




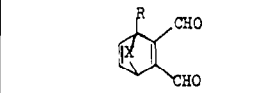
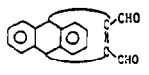
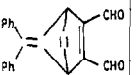


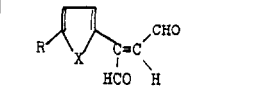
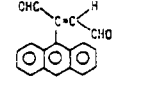
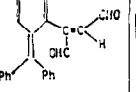


Diène							
	a X=O, R=H	b X=O, R=Me	c X=S, R=H				
Rdt (<u>1+2</u>)%	40	20	2	40	20	72	75
<u>1/2</u> (a.)	0/100	0/100	0/100	95/5	55/45	100/0	100/0
<u>1</u>							
<u>2</u>							

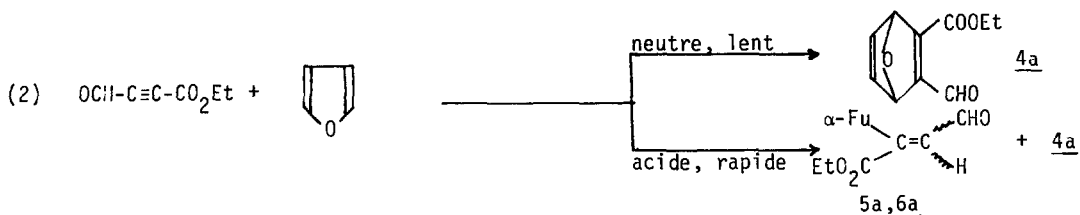
Tableau I. (a) déterminé sur le brut en ^1H .

L'obtention des dérivés 2 sous une seule forme isomère (configuration E, par analogie avec celle de 2a déterminée par effet Overhauser) ne résulte pas d'un mécanisme stéréospécifique de la réaction comme le montre la généralisation de l'étude à d'autres aldéhydes α -acétyléniques (obtention d'un mélange des 2 isomères).

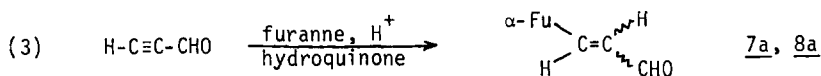
2°) Cas de $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ et du furanne.

a) $\text{OCH}=\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$ 3. Ce dérivé, aisément isolé après formolyse 1h à 40° de l'acétal correspondant (10), est intéressant car il doit posséder une électrophilie comparable à celle de l'ADCA tout en étant beaucoup plus commodément manipulable (puisqu'isolable) en milieu neutre que ce dernier.

Ainsi, en milieu neutre (sol. CHCl_3), 3 additionne lentement le furanne à 40° pour mener à 4a, alors qu'en milieu acide ($\text{CHCl}_3+\text{HCO}_2\text{H}$) on obtient très rapidement un mélange de 5a,6a et 4a (rdt brut 80%) en proportions respectives (estimées par RMN) 75-20-5, (éq. 2).

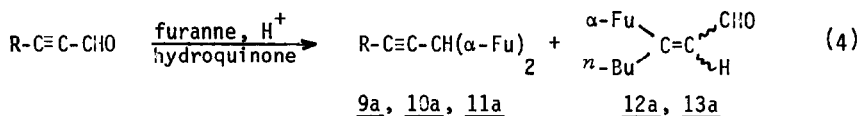


b) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$. Alors qu'en milieu neutre ce dérivé ne s'additionne que très lentement au furanne selon la réaction de Diels-Alder⁽¹¹⁾, en milieu $\text{CHCl}_3+\text{HCO}_2\text{H}$ (en présence d'hydroquinone) on observe la formation rapide de 7a⁽¹²⁾ de configuration trans⁽¹³⁾ accompagné de son isomère cis⁽¹⁴⁾ 8a (éq. 3).



c) $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$, R=Aryle, R=Alkyile. En milieu neutre, ces dérivés sont peu réactifs à l'égard du furanne (pour les cétones α -acétyléniques, voir⁽⁵⁾), en revanche en milieu acide on a : -pour R=Ph et R=p-Cl-Ph, la formation rapide des seuls produits de double substitution électrophile sur le site α du furanne, 9a et 10a, analogue à celles données par les dérivés carbonylés saturés⁽²⁾ (éq. 4) (rdts respectifs en produits purifiés 54 et 20%),

- pour $R=n\text{-Bu}$, la formation rapide d'un mélange en proportions voisines de 11a et des deux isomères 12a et 13a (éq. 4).



Caractéristiques des produits

La confirmation de structure de tous les composés nouveaux a été établie par SM, IR RMN ^1H et ^{13}C , et éventuellement par effet Overhauser ; leurs caractéristiques seront détaillées ultérieurement ; ne sont indiquées ci-dessous que celles d'un représentant par famille (IR en cm^{-1} , RMN δ en 10^{-6} /TMS et J en Hz). Voir⁽¹⁾ pour les dérivés de type 1.

- Pour les dérivés de type 2, exemple donné : 2a, aiguilles jaune-vif $F=54\text{-}55^\circ$ (éther-hexane) SM ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$) tr. 150,0317, th. 150,0317 ; IR (CCl_4) 1675 et 1715 (CH=O) ; RMN ^1H pour $\text{OCH}_\alpha\text{-C}=\text{CH}_\beta\text{-CH}_\gamma\text{O}$, 9,77 (s, α), 10,77 (d, $J=7,5, \gamma$), 6,32 (d, $J=7,5, \beta$) ; effet Overhauser : irradi. de β , Δ int. $\alpha = 22\%$, irradi. de α , Δ int. $\beta = 20\%$.

- Dérivé 3, liq. jaune, $E_b = 66\text{-}67^\circ$; IR (CCl_4) 1673 et 1715 (C=O) ; RMN ^1H (CCl_4) 9,37 (s, CHO)

- Dérivé 5a, liq. jaune (chrom.col.) rdt 70% ; IR (CCl_4) 1664 et 1710 (C=O) ; RMN ^1H (CCl_4) 10,46 (s, 1H, CHO), 5,75 (m, 2H, CH têtes de pont).

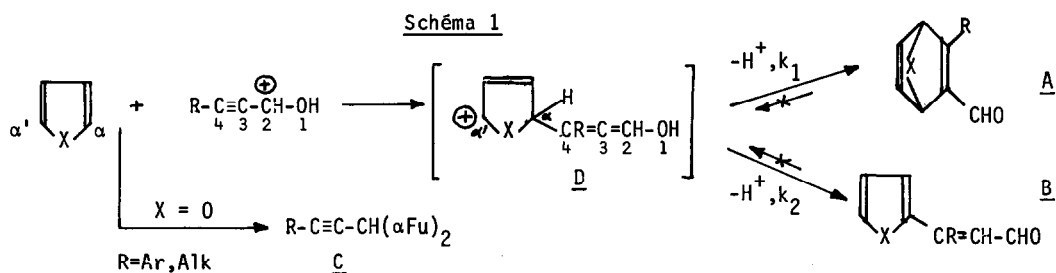
- Dérivé 6a, liq. jaune (Chrom. couche épaisse et col.) rdt 33% ; IR (CCl_4) 1663 et 1720 (C=O) ; RMN ^1H (CCl_4) 10,65 (d, $J=8$, CHO), 6,66 (d, $J=8$, CH=), conf. non déterminée.

- Dérivé 9a, liq. incol. (chrom. col.) $F < 0^\circ$, rdt 54% ; SM ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$) tr. 248,0835, th. 248,0837 ; RMN ^1H (CCl_4) 5,28 (s, CH ($\alpha\text{-Fu}$)₂) ; RMN ^{13}C (CDCl_3) 32 (CH($\alpha\text{-Fu}$)₂), 83 (Ph-C \equiv), 85 ($\equiv\text{C-CH}$).

Mécanisme

On peut penser qu'en milieu neutre, les aldéhydes acétyléniques réagissent avec les diènes conjugués riches en électrons pour donner la réaction de Diels-Alder sous contrôle orbitalaire^(15a). En milieu acide, la protonation du C=O accroîtra ce contrôle (analogie avec l'acroléine protonée^(15b)) mais également les interactions coulombiennes (augmentation charge positive sur les sites 2, et à un degré moindre 4, schéma 1) avec le diène, ce qui globalement se traduit bien par le renforcement électrophile de l'alcyne que nous observons. Les réactions en compétition menant à A et B sont bien sous contrôle cinétique car on n'observe aucune réversibilité en plaçant chaque type de produit dans les conditions de sa formation⁽¹⁶⁾. Le mécanisme suivant pourrait rendre compte de nos observations : par interaction (sous contrôle orbitalaire) entre le diène et le diénophile protoné, une liaison σ se crée (α sur C_4) avant que l'autre ne s'ébauche, conduisant à un intermédiaire "discret" D^(17,3b) qui peut évoluer de 2 façons : soit création de la seconde liaison σ entre C_3 et α' (k_1) avec déprotonation corrélative et obtention de A, soit aromatisation par perte du proton porté par α (observable seulement au départ d'un diène aromatique comme nous le constatons) et obtention de B via son éno^(2b,3b) (k_2). La formation des dérivés C, en compétition avec celle de B, pourrait, elle, résulter d'un processus sous contrôle de transfert de charge (α du furanne sur C_2). On ne peut cependant pas exclure a priori des contrôles inverses de ceux proposés, aussi des calculs sont actuellement en cours dans le but de trouver une justification théo-

rique à ces interprétations.



Les auteurs remercient les professeurs E. LEVAS et R. CARRIÉ pour les discussions et MM. GUENOT (SM), SINBANDHIT (RMN, Overhauser) et DUCLOS (Chrom. Liquide Haute Pression) pour leur assistance.

Références et Notes

- (1) A. GORGUES et A. LE COQ, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 767.
- (2) a) P. BOSSHARD et C.H. EUGSTER, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1966, 7, 377 ; b) sur le mécanisme de l'addition du furanne aux α -étones en milieu acide, voir la suggestion p.407
- (3) a) R.M. ACHESON, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1963, 1, 125 ; b) le mécanisme proposé ici est en accord avec la suggestion faite à propos de l'addition du N-benzylpyrrole à $(\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H})_2$
- (4) R.K. FUKS et H.G. VIEHE, *Chemistry of Acetylenes*, éd. H.G.VIEHE, M.Dekker, New-York, 1969, 425
- (5) R.M. ACHESON, J.D.WALLIS et J. WOOLARD, *J.Chem. Soc., Perkin I*, 1979, 584
- (6) E. BERGMANN, J.D. WALLIS et R. PAPPO, *Org. Reactions*, 1959, 10, 179
- (7) M.V. GEORGE, S.K. KHETAN et R.P. GUPTA, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1976, 19, 279
- (8) R.M. ACHESON et N.F. ELMORE, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1978, 23, 263
- (9) L. MANDELL et W.A. BLANCHARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 6198
- (10) R. EPSZTEIN et I. MARSZACK, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 313
- (11) R. GELIN et A. DEBAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, 144
- (12) F. SCHMIDT, *Ber.*, 1880, 13, 2342
- (13) P. LASZLO et P. von RAGUE-SCHLEYER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, 87, donnent $^3J=15,7$ Hz pour le trans, observé : $^3J=15,5$ Hz
- (14) Liq. Jaune, F. inf. à 0°, purifié par chrom. liq. haute pression, $^3J=12,2$ Hz (CH=CH cis)
- (15) a) I. FLEMING, *Frontier Orbitals and Org. Chem. Reactions*, J. Wiley, Chichester, 1978, 110
b) idem, 162
- (16) Vérifié pour 1e-2e et 4a-5a ; l'adduit de Diels-Alder obtenu par⁽⁹⁾ ne s'isomérisé par chauffage qu'en milieu basique (rétro-Diels-Alder)
- (17) R.B. WOODWARD et T.J. KATZ, *Tetrahedron*, 1959, 5, 70.

(Received in France 10 October 1980)