

Thermolyse des β -énaminodiester cycliques : accès à divers β -énaminoesters, β -énaminothioesters et β -énaminoamides.

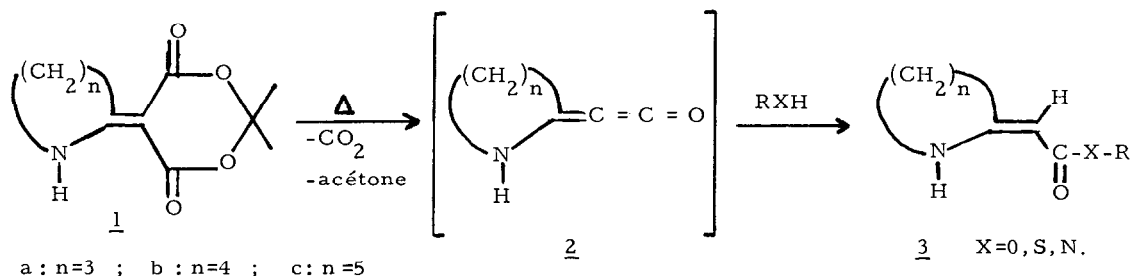
J. P. Célérier, G. Lhommet et P. Maitte

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université Pierre et Marie Curie
 4 Place Jussieu, 75230 Paris cedex 05, France.

A new synthesis of β -enaminoesters, β -enaminothioesters et β -enaminoamides by thermic decomposition of β -enaminodiester is described.

Les β -énaminoesters cycliques sont des intermédiaires importants pour la synthèse de nombreux produits naturels et de structures variées¹⁻⁶. Récemment, nous avons décrit⁷ la préparation de β -énaminodiester cycliques 1, par condensation des éthers de lactimes avec le malonate d'isopropylidène (acide de Meldrum) et leur transformation en β -énaminoesters 3 par une solution d'alcoolate de sodium dans l'alcool correspondant. Cependant la réaction est limitée aux alcools simples, méthanol et éthanol.

Par ailleurs, les spectres de masse des composés 1 montrent deux pics intenses à M-58 et M-102 correspondant à une perte d'acétone et de dioxyde de carbone. Ceci suggère qu'une décomposition thermique peut conduire à un intermédiaire aminométhylènenécéténique 2, comportement à rapprocher de celui de l'acide de Meldrum et des méthylènemalonates d'isopropylidène⁸. Cette observation nous a incités à réaliser la thermolyse, à l'échelle préparative, des β -énaminodiester 1 en présence d'un composé protique susceptible de s'additionner sur l'intermédiaire céténique 2, comme le montre le schéma suivant :



Cette réaction générale conduit aux dérivés des β -énaminoacides 3, ayant tous la configuration Z.

Les températures de réaction ont été fixées à 25°C au dessus des points de décomposition des composés 1.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

R-X-H	3 a			3 b			3 c		
	Rdt %	Durée (mn)	Eb(torr) ou F(solvent)	Rdt %	Durée (mn)	Eb(torr) ou F(solvent)	Rdt %	Durée (mn)	Eb(torr) ou F(solvent)
EtOH (1)	98	30	62°C (hexane)	98	30	92°C (0,1)	98	30	49°C (MeOH)
i Pr OH (1)	68	30	72°C (éther)	80	30	94°C (0,07)	78	30	104°C (0,07)
t BuOH (2)	77	30	85°C (0,05)	70	30	98°C (0,1)	80	30	108°C (0,05)
PhCH ₂ OH (3)	67	30	73°C (éther)	65	30	160°C (0,05)	71	30	58°C (éther)
EtSH (4)	70	45	72°C (i PrOH)	64	30	130°C (0,05)	73	30	134°C (0,05)
(Et) ₂ NH (1)	78	30	112°C (0,1)	63	30	122°C (0,1)	82	45	145°C (0,05)
i Pr NH ₂ (1)	74	30	87°C (éther)	71	30	87°C (éther)	-	-	-

(1) $2 \cdot 10^{-2}$ mole de 1 dans 50 ml de R-X-Y.

(2) $2 \cdot 10^{-2}$ mole de 1, $12 \cdot 10^{-2}$ mole de t Bu OH dans 50 ml d'acétone.

(3) $2 \cdot 10^{-2}$ mole de 1, $6 \cdot 10^{-2}$ mole de PhCH₂OH dans 50 ml d'acétone.

(4) $2 \cdot 10^{-2}$ mole de 1, 25 ml de EtSH dans 55 ml d'acétone.

Il est donc possible d'obtenir, par voie thermique et donc en milieu neutre, des β -énaminoesters, thioesters et amides à partir des β -énaminodiester 1 eux mêmes aisément accessibles, avec de bons rendements. Cette réaction est notamment intéressante lorsqu'il s'agit d'esters t-butylique⁹, benzylique⁹ ou thioéthylique¹⁰.

Références

- (1) E. Bertele, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, I. Felner, H. P. Gribo, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro et R. Scheffold, Angew. Chem., **76**, 393 (1964).
- (2) Z. I. Horii, K. Morikawa et I. Ninomiya, Chem. Pharm. Bull., **17**, 2230 (1969).
- (3) Y. Yamada, K. Hatano et M. Matsui, Agr. Biol. Chem., **34**, 1536 (1970).
- (4) Y. Yamada et M. Matsui, Ibid, **35**, 282 (1971).
- (5) Y. Yamada, K. Hatano et M. Matsui, Ibid, **35**, 285 (1971).
- (6) H. Taguchi, H. Yazawa, J. F. Arnett et Y. Kishi, Tetrahedron Letters, p. 627 (1977).
- (7) J. P. Célérier, E. Deloisy, G. Lhomme et P. Maitte, J. Org. Chem., **44**, 3089 (1979).
- (8) H. McNab, Chemical Society Reviews, **7**, 345 (1978).
- (9) J. F. W. McOmie, Advances in Organic Chemistry, **3**, 244 (1963).
- (10) D. P. N. Stachell, Chemical Society Reviews, **6**, 357 (1977).

(Received in France 22 December 1980)