

AMINO-VINYLIATION DU CARBOMETHOXYCYCLOPENTADIENE
PAR LES YNAMINES : SYNTHESES D'AMINO-FULVENES

J. Ficini , G. Revial

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, ERA 475

S. Jeannin

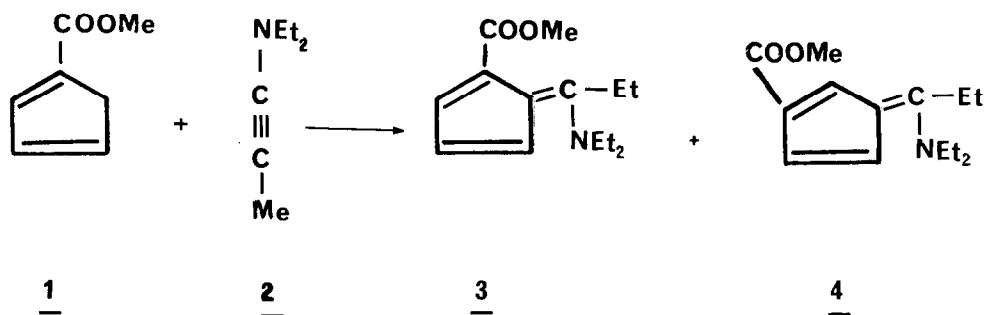
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, ERA 608

Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05

Summary : Ynamines react with carbomethoxycyclopentadiene to lead to two regioisomeric amino-fulvenes, with a 6 to 1 ratio. The structure of the major isomere is determined by X rays diffraction analysis.

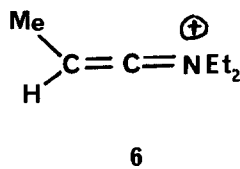
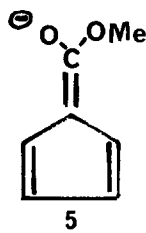
Nous montrons dans cet article que la réaction des ynamines avec certains systèmes cyclopentadiéniques est une nouvelle voie d'accès à des amino-fulvènes¹. Le succès de la réaction dépend essentiellement de l'acidité du dérivé cyclopentadiénique utilisé. En effet, lorsque cette acidité n'est pas suffisante, comme c'est le cas par exemple des alkyl-cyclopentadiènes, la dimérisation du diène est plus rapide que sa réaction avec l'ynamine. Par contre, lorsque cette acidité devient plus forte, comme c'est le cas par exemple des acyl-cyclopentadiènes, la réaction du diène avec l'ynamine devient aisée. Nous décrivons ici les premiers résultats obtenus avec le carbométhoxycyclopentadiène 1² et le N,N diéthyl aminopropyne (2).

Ce dérivé 1 (1 eq) réagit, en effet, avec l'ynamine 2 (1,4 eq) en solution dans l'éther (-78°C pendant 2 h, puis 20°C pendant 1 h) pour conduire avec un rendement de 55% à l'amino-fulvène 3³, accompagné de son régioisomère 4⁴ dans un rapport de 6 à 1.



Ces résultats s'interprètent bien en admettant, dans une première étape, l'arrache-

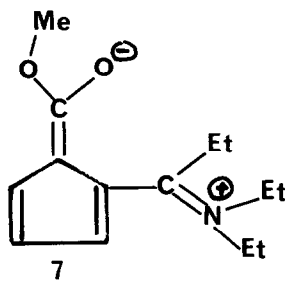
ment d'un proton de 1 par l'ynamine conduisant à l'énolate 5 et à l'ion cétène-immonium 6. Des réactions de ce type ont déjà été décrites car les ynamines sont suffisamment basiques pour être protonées par certains dérivés à "carbone-acide"⁵. Dans le cas de l'ester diénique 1 particulièrement acide, on peut s'attendre à ce que ce processus prenne le pas sur celui d'une cyclo-addition de type Diels-Alder, réaction qui intervient par contre avec l'ester cyclohexadiénique homologue⁶.



Les ions cyclopentadiényle 5 et cétène-immonium 6, formés dans cette première étape, se neutralisent dans une deuxième étape pour conduire aux amino-6 fulvènes 3 et 4 avec une régiosélectivité⁷ qui est, dans ce cas, comparable à celle de la protonation de l'énolate 5⁸.

La structure attribuée aux fulvènes 3 et 4 est en accord avec les données spectrales. De plus, elle a été déterminée par diffraction des rayons X sur l'isomère 3. Une étude préliminaire a montré que ce composé 3 est orthorhombique, groupe spatial $P 2_1 2_1 2_1$, $a = 13,669 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $b = 13,799 \pm 0,006 \text{ \AA}$; $c = 7,139 \pm 0,007 \text{ \AA}$; $v = 1347 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{mesurée}} = 1,2$; $d_{\text{calc.}} = 1,16$ pour $Z = 4$. Les intensités de 999 réflexions ont été mesurées, à la température ambiante, sur un diffractomètre automatique, jusqu'à un angle de Bragg maximal de 22° . Le coefficient d'absorption étant faible, aucune correction d'absorption n'a été appliquée. La structure a été résolue grâce au programme MULTAN⁹. La série de Fourier des E a permis de localiser les 17 atomes autres que les hydrogènes. L'affinement des coordonnées a conduit à $R = 0,104$ avec des facteurs de température anisotropes. Les positions des atomes d'hydrogène calculables *a priori* ont été déterminées puis introduites dans l'affinement avec un facteur de température isotrope supérieur de une unité à celui de l'atome auquel l'hydrogène est lié. Dans ces conditions, $R_{\text{non pondéré}} = 0,113$; $R_{\text{pondéré}} = 0,075$.

L'observation des résultats structuraux (Fig. 1) indique une délocalisation électronique le long de la chaîne $O_2C_{13}C_2C_1C_6N$, suggérant un caractère polaire, avec une charge positive sur l'azote et négative sur l'oxygène O_2 . (Voir formule 7).



Angles de liaisons (degrés)

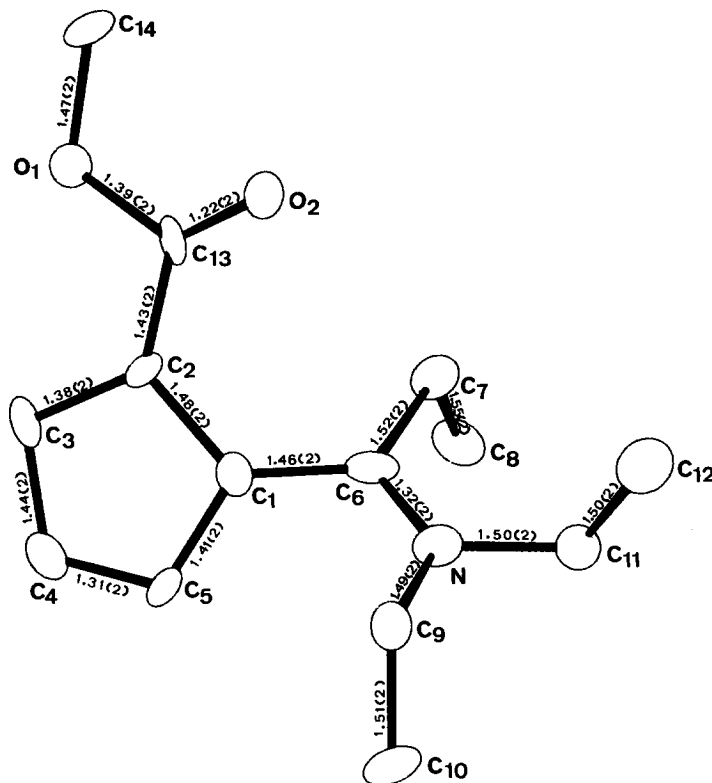


Figure 1 : Longueurs des liaisons (Å) dans l'unité asymétrique.

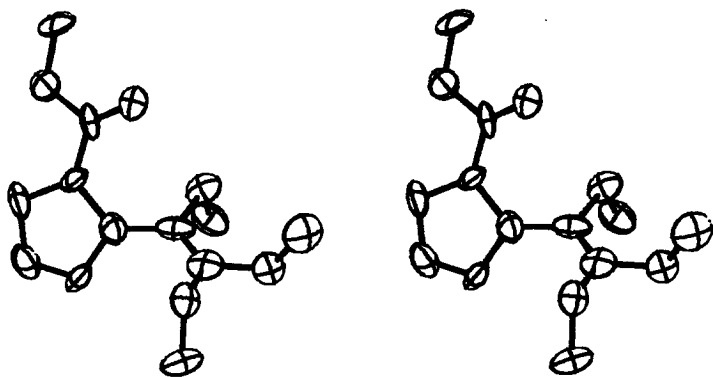


Figure 2 : Vue stéréoscopique de la molécule.

Cycle à 5

$C_2C_1C_5$	106(1)
$C_1C_2C_3$	108(1)
$C_2C_3C_4$	105(1)
$C_3C_4C_5$	113(1)
$C_4C_5C_1$	108(1)

Environnement de N

C_6NC_9	128(1)
C_9NC_{11}	119(1)
C_6NC_{11}	113(1)

Environnement de C_6

NC_6C_1	120(1)
NC_6C_7	122(1)
$C_1C_6C_7$	118(1)

Environnement de C_1

$C_2C_1C_6$	127(1)
$C_5C_1C_6$	125(1)
$C_2C_1C_5$	106(1)

Environnement de C_{13}

$O_2C_{13}O_1$	120(1)
$O_2C_{13}O_2$	128(1)
$O_1C_{13}C_2$	111(1)

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Pour d'autres synthèses d'amino-fulvènes, voir : a) K. Hafner, K.H. Vöpel, G. Ploss et C. König, *Ann. Chem.*, **661**, 52 (1963) ; K. Hafner, G. Schulz et K. Wagner, *ibid*, **678**, 39 (1964) ; K. Hafner, H.E.A. Kramer, H. Musso, G. Ploss et G. Schulz, *Chem. Ber.*, **97**, 2066 (1964) ; b) R.F. Childs, R. Griff et A.W. Johnson, *J. Chem. Soc.(C)*, 201 (1967) ; c) T. Fujisawa et K. Sakai, *Tetrahedron Letters*, 3331 (1976).
- 2) Préparé selon : D. Peters, *J. Chem. Soc.*, 1757 (1959) ; *ibid*, 1761 (1959) ; R. Bloch, *Tetrahedron Letters*, 1071 (1978) ; G.L. Grunewald et D.P. Davis, *J. Org. Chem.*, **43**, 3074 (1978).
- 3) Le fulvène 3 est séparé de son isomère 4 par chromatographie sur colonne (silice, éluant : éther) ; il présente les caractéristiques suivantes : F (éther) : 70°C ; IR (KBr) : 1670, 1560 cm^{-1} ; UV (cyclohexane) : λ_{max} : 254 et 392 nm (ϵ : 11400 et 17000) ; RMN ^1H (CDCl_3) : 1-1,5 (9H, 2t), 3 (2H, q) 3,75 (3H, s), 3,85 (4H, q), 6,15 (1H, dd, J = 3,3 et 4 Hz), 6,55 (1H, dd, J = 4 et 2 Hz), 7, 1 (1H, dd, J = 3,3 et 2 Hz) ppm ; RMN ^{13}C (CDCl_3) : 177, 166,4 127,8 123,5 117,2 116,3 115,1 50,4 46,2 30,4 13,8 13,6 ppm ; Masse : 235 (M^+/e) : 220, 176 (pic de base), 162.
- 4) Liquide ; IR (CCl_4) : 1720, 1690 cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) : 1-1,5 (9H, 2t), 2,8 (2H,q), 3,7 (4H,q), 3,75 (3H,s), 6,45 (1H, dd, J = 5 et 3 Hz), 6, 7 (1H, dd, J = 5 et 2 Hz), 7, 3 (1H, dd, J = 3 et 2 Hz).
- 5) Pour une revue, voir : J. Ficini, *Tetrahedron*, **32**, 1449 (1976) ; voir également : M.E. Kuehne et J.P. Sheeran, *J. Org. Chem.*, **33**, 4406 (1968) ; J. Ficini et J. D'Angelo, *C.R.Acad. Sc. Paris C*, **276**, 803 (1973) ; J. Ficini, J.P. Genêt et J.C. Depezay, *Bull. Soc. Chim. France*, 3369 (1973).
- 6) J. Ficini, A. Duréault, G. Revial et A.M. Touzin, *Tetrahedron Letters*, 1025 (1974).
- 7) Les facteurs gouvernant cette intéressante régiosélectivité sont actuellement à l'étude.
- 8) T. Okuyama, Y. Ikenouchi et T. Fueno, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 6162 (1978)
- 9) P. Main, L. Lessinger, M.M. Woolfson, G. Germain et J.P. Leclercq MULTAN 77. A system of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

(Received in France 30 January 1981)