

ADDITION D'AZLACTONES YLURES D'AZOMETHINE POTENTIELS AUX ESTERS
ACRYLIQUES ET FUMARIQUES ET AU FUMARONITRILE : OBTENTION DE CARBOLACTONES.

Fernand TEXTIER*¹ et Okacha YEBDRI,

Laboratoire de Synthèse Organique, Université d'Oran, Es Sénia, Algérie.

Achoura LAIDOUZI, Brahim TALBI et Fadila BALEGROUNE,

Laboratoire de Cristallographie Appliquée, USTHB, B.P. 9, Dar Beida, Alger.

et Gabriel GERMAIN.

Laboratoire de Cristallographie,

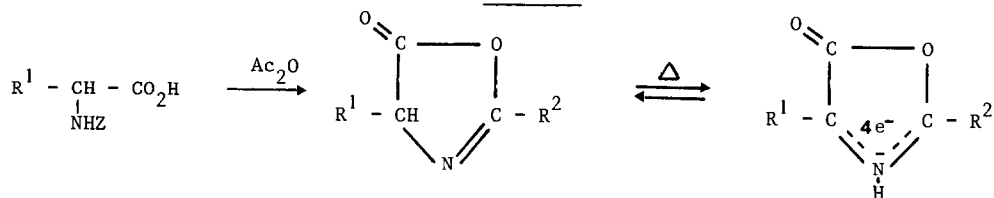
Bv. Lavoisier, Place Pasteur, B. 1348 Louvain La Neuve.

Abstract : Addition of azlactones obtained from α -aminoacid derivatives in acetic anhydride to fumaric diester or dinitrile gave rise to compounds 6 or 7. Addition of phenylalanine or the corresponding azlactone to acrylic esters in the same solvent led to carbolactone derivative 8. The structure of these products deduced from their spectroscopic IR and NMR data was confirmed by X-ray measurements.

Il est connu que la réaction d'azlactones telles que 2 dérivées d'acides α -aminés avec les alcynes et alcènes conduit respectivement à des pyrroles et à des pyrrolines-1 résultant de l'addition dipolaire-1,3 de l'ylure d'azométhine correspondant 3 suivie d'une élimination de CO₂ ^{2,3}. Lorsque la réaction est effectuée directement à partir de l'acide aminé 1, dans l'anhydride acétique, elle conduit en général à des pyrrolines-2 N-acétylées⁴. Toutefois, comme nous allons le montrer dans cette note, il existe quelques cas particuliers pour lesquels le produit primaire de cycloaddition 5 n'élimine pas de CO₂, mais se réarrange *in situ* en carbolactone qui est acétylée dans le milieu (Schéma 1).

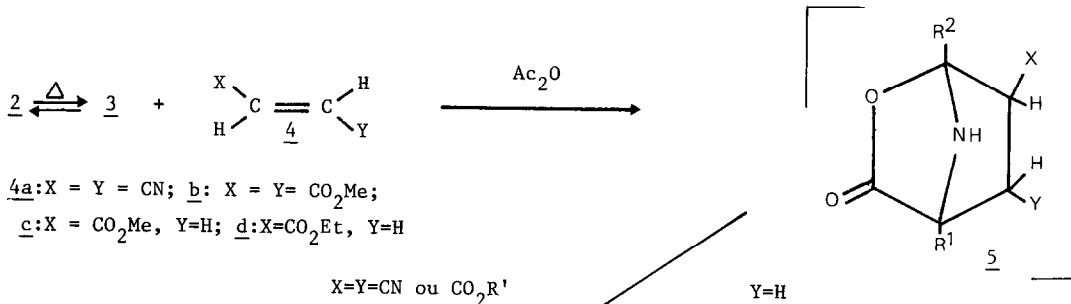
Obtention des carbolactones 6, 7 et 8 : L'addition des azlactones 2a et 2d, préparées *in situ* respectivement à partir de l'acide α -aminé 1a ou de son dérivé N-benzoylé 1b correspondant, au fumaronitrile en solution dans l'anhydride acétique porté à l'ébullition, conduit, suivant le cas, aux carbolactones 6 dont l'azote N-2 n'est pas acétylé, ou aux composés 7 (Schéma 1). De même, l'azlactone 2b additionnée au fumarate de méthyle dans les mêmes conditions, donne la carbolactone 7c. La réaction de l'azlactone 2b avec les esters acryliques se fait également sans élimination de CO₂ et le produit obtenu est une carbolactone de structure 8. Tous ces composés proviennent du réarrangement du produit de cycloaddition 5 correspondant, accompagné d'une (ou deux) acétylation(s). La différence de comportement des esters acryliques par rapport aux esters et nitriles fumariques est due au fait que lorsque Y=H, dans le produit de cycloaddition 5, le proton en α n'est pas mobile⁵. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

SCHEMA 1



1a: Z=H, 1b: Z=COPh.

2 a: R¹=PhCH₂, R²=Me; b: R¹=Me, R²=Ph
c: R¹=R²=Me; d: R¹=Ph, R²=Me.



4a: X = Y = CN; 4b: X = Y = CO₂Me;

4c: X = CO₂Me, Y=H; 4d: X=CO₂Et, Y=H

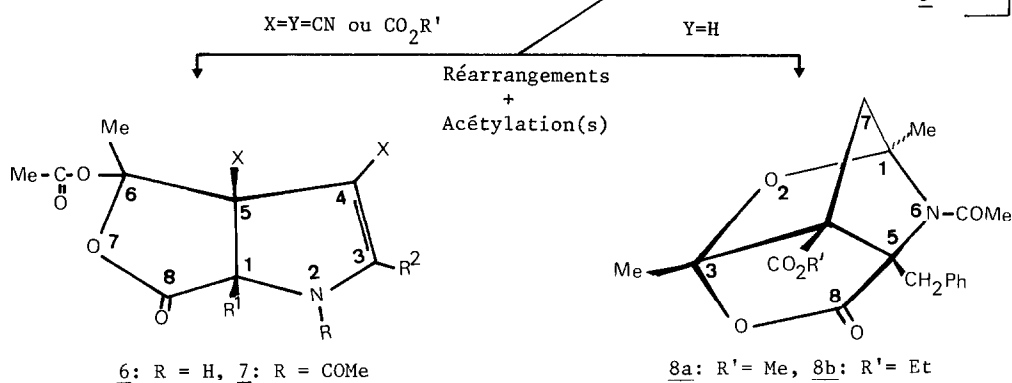


Tableau 1 : Résultats relatifs à l'addition des azlactones 2 aux alcènes 4.

Azlactone	Oléfine	Produit	R ¹	R ²	X	F°C	Rdt%(a)
<u>2a</u>	<u>4a</u>	<u>6a</u>	PhCH ₂	Me	CN	216	58
<u>2b</u>	<u>4a</u>	<u>6b</u>	Me	Ph	CN	230	56
<u>2c</u>	<u>4a</u>	<u>7a</u>	Me	Me	CN	183	76
<u>2d</u>	<u>4a</u>	<u>7b</u>	Ph	Me	CN	210	72
<u>2b</u>	<u>4b</u>	<u>7c</u>	Me	Ph	CO ₂ Me	189	46
<u>2a</u>	<u>4c</u>	<u>8a</u>	PhCH ₂	Me	CO ₂ Me	185	53
<u>2a</u>	<u>4d</u>	<u>8b</u>	PhCH ₂	Me	CO ₂ Et	130	62

a) Produits isolés et purifiés.

Détermination structurale : La structure des composés 6 et 7 est déterminée à l'aide des méthodes spectroscopiques⁵ : L'IR caractérise la lactone ($\nu_{C=O}$ vers 1810 cm^{-1}) et la double liaison C=C (ν vers 1610 cm^{-1}) ainsi que le groupement X lié au C_4 ($\nu_{C=N}$ vers 2200 cm^{-1}), l'UV est caractérisé par une bande d'absorption $\pi\pi^*$ du système N - C = C' vers 280 à 300 nm (ϵ_{max} de l'ordre de 15000). Outre les signaux correspondant aux protons aromatiques et aux protons benzyliques de 6a ($\delta/\text{TMS} = 3,38\text{ ppm}$, $J_{AB} = 14\text{ Hz}$), les spectres de RMN ^1H ne présentent que des singulets attribuables aux différents méthyles. Les spectres de RMN ^{13}C sont en faveur de la structure 6 plutôt que d'une structure isomère dans laquelle l'azote N_2 serait acétylé et le carbone C_6 porterait un groupement OH. Après échange avec D_2O , les carbones C_3 et C_4 de 6b apparaissent en quadruplet (couplage ^2J et ^3J avec les H du méthyle lié au carbone C_3) et le carbone C_1 en triplet; le couplage avec le proton lié à l'azote disparaît. Dans tous les cas, le carbone C_3 est fortement déblindé, le déplacement chimique compris entre 152 et 165 ppm est analogue à ceux des atomes C_2 des pyrrolines-2 N-acétylées⁶. A titre d'exemple, nous donnons les déplacements chimiques de 6b, (CDCl_3 , δ/TMS : 73,37(C_1), 163,90(C_3), 71,73(C_4), 64,07(C_5), 173,70(C_8), 169,70(CO ester), 118 et 114,81(2 C=N).

La structure de la lactone 6b, représentée sur la Figure 1, est obtenue par l'étude de la diffraction RX d'un monocristal effectuée par application des méthodes directes⁷. Le composé, de paramètres $a = 7,591(3)\text{ \AA}$, $b = 10,884(6)\text{ \AA}$, $c = 11,623(5)\text{ \AA}$; $\alpha = 110,48(9)^\circ$, $\beta = 104,28(9)^\circ$, $\gamma = 70,50(2)^\circ$, cristallise dans le groupe spatial $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$; le facteur $R = 0,043$ a été obtenu⁸ avec les 223 réflexions indépendantes telles que $I \geq 2,5\sigma(I)$.

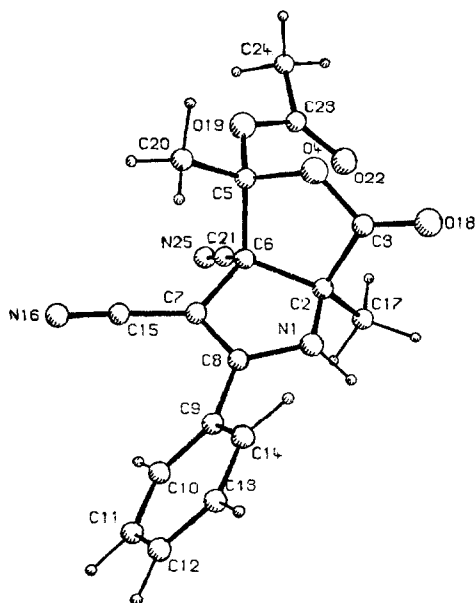


Figure 1 : Structure moléculaire de la lactone 6b¹⁰.

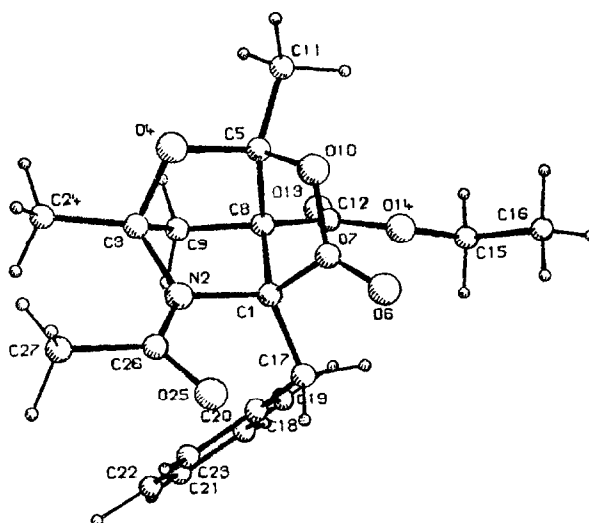


Figure 2 : Structure moléculaire de la lactone 8b¹⁰.

Composés 8 : Dans une publication précédente, deux d'entre nous ont attribué une structure cyclobutanone substituée à ces composés. Un nouvel examen à l'aide de la RMN ^{13}C a montré que cette attribution est erronée puisqu'il n'y a pas de signal attribuable à un carbone de carbonyle cétonique [$\underline{8a}^4$: RMN, (CDC1 $_3$, δ /TMS) ^{13}C : 96,76 (C $_1$) ; 111,42 (C $_3$) ; 70,63 (C $_4$) ; 65,82 (C $_5$) ; 43,19 (C $_7$) ; 170,74 (C $_8$) ; 167,18 (C=O ester) ; 171,23 (C=O amide) ; 32,80 (CH_2 , benzyl)]. La structure compatible avec l'ensemble des caractéristiques spectroscopiques⁵ est représentée par la formule 8. Elle est confirmée grâce à la résolution structurale par RX du composé 8b (Figure 2) par les mêmes méthodes que celles utilisées pour 6b. Elle est obtenue avec un facteur R= 0,054 calculé avec les 1780 réflexions indépendantes. Les données cristallographiques sont les suivantes : a=14,309 (2)Å, b= 15,142 (4) Å, c= 17,000 (3)Å ; groupe spatial Pbc $_a$; Z=8.

L'examen de la structure 8 montre que lors de l'addition de l'ylure d'azométhine 3, le carbone fixé au carbonyle lactonique se lie au carbone du dipolarophile qui porte l'ester. Cette orientation est l'inverse de celle attendue en considérant les propriétés des orbitales frontières des réactifs⁶. Comme l'a signalé Padwa⁹, l'orientation de la cycloaddition des oxazolones mésoïoniques semble être gouvernée par les substituants R 1 et R 2 ; ce problème actuellement étudié dans notre laboratoire fera l'objet d'une prochaine publication.

Remerciements : Les auteurs remercient Mr. le Professeur R. Carrié (Rennes) pour l'aide apportée lors de la réalisation des spectres de RMN ^{13}C et l'O.N.R.S. Algérien pour son support financier.

Références

- 1- F. TEXIER, adresse actuelle : Faculté des Sciences, Boulevard Lavoisier, 49045 ANGERS Cédex France.
- 2- R. Filleret Y. Shyamsunder Rao, "Advances in Heterocyclic Chemistry", Academic Press, 1977, Vol. 21, p. 181 et réf. citées.
- 3- a) R. Huisgen, H. Gotthardt et H.O. Bayer, Chem. Ber., 103, 2368 (1970).
b) A. Padwa, M. Dharam, I. Smolanoff et S.I. Wetmore, J. Amer. Chem. Soc., 95, 1945 (1973).
- 4- F. Texier et O. Yebdri, Tetrahedron Letters, 855 (1975).
- 5- Tous les composés décrits dans cet article présentent des analyses centésimales correctes ; Les caractéristiques spectroscopiques détaillées ainsi que la discussion du mécanisme de formation seront décrits dans une prochaine publication.
- 6- O. Yebdri et F. Texier résultats non publiés.
- 7- P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, M.M. Woolfson, J.P. Declercq, G. Germain, et S.J. Fiske, "Multan 80" : "A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data", University of York, 1980.
- 8- G.M. Sheldrick, "SHELX 76" : Program for crystal structure determination University of Cambridge, 1976.
- 9- A. Padwa, H.L. Gingrich et R. Lim, Tetrahedron Letters, 21, 3419 (1980).
- 10- La numérotation des atomes indiquée sur les figures est celle qui correspond à la liste des coordonnées atomiques déposée au "Cambridge Crystallographic Data Centre", elle est différente de celle indiquée dans les formules 6 et 8.