

ALKOXY-5 PENTADIENOATES : ETUDE DE LEUR
REACTIVITE DANS LA REACTION DE DIELS ET ALDER SOUS HAUTE PRESSION

Gilbert Revial, Mireille Blanchard, Jean d'Angelo

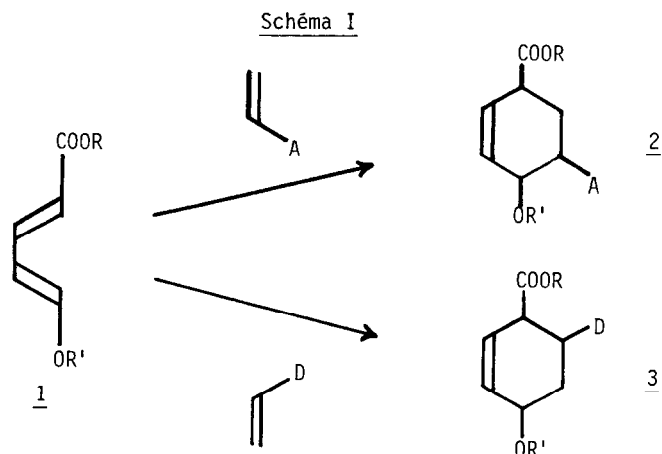
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse - E.R.A. 475 - Université
Pierre et Marie Curie - 8, rue Cuvier - 75005. Paris

Summary : High pressure Diels-Alder reaction of 5-alkoxy pentadienoates 1 (ambident dienes) with some dienophiles is described. High regio and endo-stereoselectivity in such process is observed.

La réaction de Diels et Alder, tant d'un point de vue théorique que synthétique, est une des réactions clé de la chimie organique. Elle constitue en particulier une solution simple et élégante à la construction de systèmes cycliques à 6 chaînons.

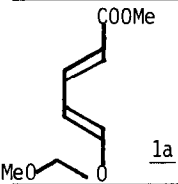
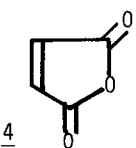
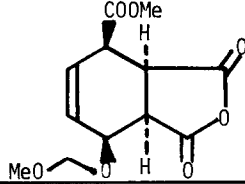

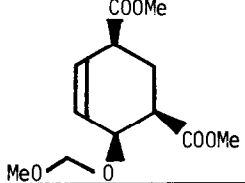

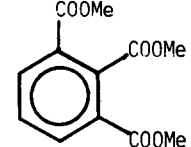
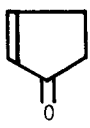
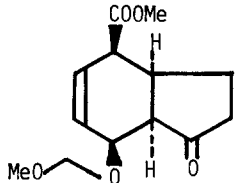
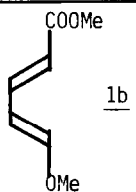
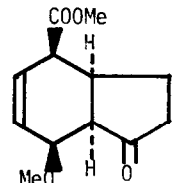
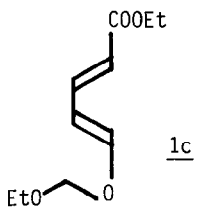

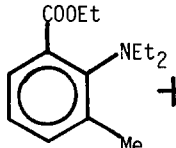
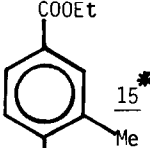
L'emploi relativement récent des diènes hétérosubstitués¹ permet de résoudre d'une manière efficace le problème de la régiosélectivité de cette cyclisation et d'étendre son champ d'application en synthèse organique.

Nous avons décrit² une méthode simple d'accès à des diènes de type 1 présentant la substitution originale 1-4 donneur-accepteur. Nous présentons dans cet article les premiers résultats concernant la réactivité de ces diènes dans la réaction de Diels et Alder. Nous montrons en particulier que cette réactivité est ambidente : opposés à des philodiènes de type accepteur, ces diènes 1 conduisent aux cycloadduits 2, alors que cette même réaction engendre les cycloadduits 3 avec les philodiènes donneurs (schéma I).



Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau I et montrent que l'emploi de la haute pression³ permet d'engendrer régiosélectivement et stéréosélectivement des cycloadduits hautement fonctionnalisés et thermiquement peu stables.

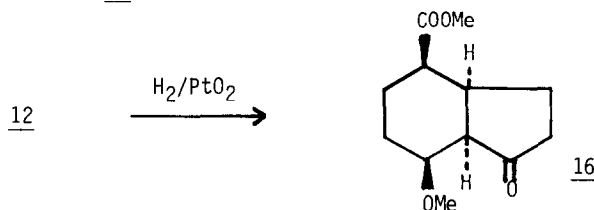
Tableau I

| DIENES | PHILODIENES | CONDITIONS OPERATOIRES (Rdt %) | PRODUITS |
|--|--|--|--|
|  <u>1a</u> |  <u>4</u> | CH ₂ Cl ₂ , 10 Kbar 24 h (80) ----- CH ₂ Cl ₂ , 1 bar 48 h 20°C (35) |  <u>5</u> |
| <u>1a</u> |  <u>6</u> | CH ₂ Cl ₂ , 15 Kbar 24 h (70) ----- toluène, 1 bar 3 j. 110°C (0) |  <u>7</u> |
| <u>1a</u> |  <u>8</u> | CH ₂ Cl ₂ , 15 Kbar 12 h (80) ----- toluène, 1 bar 4 j. 110°C (70) |  <u>9</u> |
| <u>1a</u> |  <u>10</u> | CH ₂ Cl ₂ 15 Kbar (85) 4 j. |  <u>11</u> |
|  <u>1b</u> | <u>10</u> | CH ₂ Cl ₂ 17 Kbar (40) 9 j. |  <u>12</u> |
|  <u>1c</u> |  <u>13</u> | CH ₃ CN, 80°C (40) 1 bar, 8 j. |  <u>14</u> +  <u>15</u> * |

*voir référence 7, 14/15 = 5/2

Le protocole expérimental général est le suivant : une quantité équimoléculaire de réactifs en solution (3 M) dans du chlorure de méthylène anhydre est comprimé⁴ (8-20 kbars) à température ordinaire pendant le temps indiqué. Après décompression et évaporation du solvant, les adduits sont isolés par chromatographie⁵.

Alors que, dans des conditions thermiques, la réaction de Diels et Alder est lente et engendre surtout des composés de dégradation (aromatisation...) cette même réaction, dans les conditions de haute pression, conduit en général aux cycloadduits attendus avec de bons rendements⁶. La régiosélectivité symbolisée dans le schéma I est totalement observée ; les cycloadduits de type 2 sont obtenus avec les philodiènes accepteurs (acrylate, cyclopenténone) alors que celui de type 3 est engendré avec le philodiène donneur⁷ (N,N diéthylaminopropyne). La structure proposée pour les cycloadduits est basée sur l'analyse de leurs spectres de RMN. De plus 12 a été transformé en composé 16 identique (IR, RMN H¹ et C¹³) à un échantillon authentique⁹.



Nous poursuivons actuellement les recherches dans cette voie avec d'autres diènes présentant ce type de substitution pour l'élaboration de "synthons" utilisables en synthèse de produits naturels.

REFERENCES et NOTES

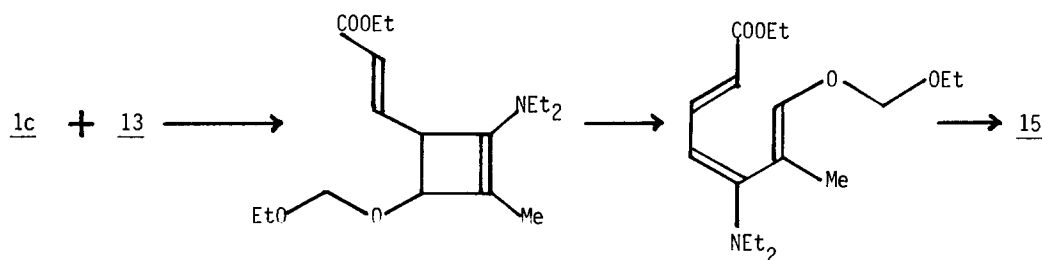
1. Pour une revue récente, voir : Preparation and Diels-Alder Reaction of Hetero Substituted 1,3 Dienes ; M. Petrzilka et J.I. Grayson ; *Synthesis*, 753 (1981) et références citées.
2. J. Maddaluno et J. d'Angelo ; *Tetrahedron Lett.* (article précédent).
3. "Synthèse organique sous hautes pressions statiques" ; G. Jenner ; *Nouveau J. Chim.* 3, 329 (1979). "Chemistry in Compressed Solution" ; W.J. Le Noble and H. Kelm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 841 (1980) et références citées dans ces articles.
4. Les réactions sous haute pression ont été effectuées dans le Département de Hautes Pressions de l'Université P. & M. Curie (Professeur J.M. Besson). Nous tenons ici à remercier bien vivement Monsieur G. Hamel.
5. 5 IR (film) : 1860 1790 1740 cm⁻¹ ; RMN H¹ (250 MHz CDCl₃) : δ 6,40 (ddd J = 10 4,5 2 Hz 1 H) 6,15 (ddd J = 10 3,5 2,5 Hz 1 H) 4,70 (2 d J = 7 Hz 2 H) 4,45 (ddd J = 7,5 3,5 2 Hz 1 H) 3,90 (dd J = 10 6,5 1 H) 3,80 (s 3 H) 3,75 (dd J = 10 7,5 Hz 1 H) 3,40 (m 4 H).
7 IR (film) : 1740 cm⁻¹, RMN H¹ (250 MHz CDCl₃) : δ 6,10 (m 2 H) 4,65 (2d J = 7,5 Hz 2 H) 4,35 (t J = 4 Hz 1 H) 3,75 (s 6 H) 3,35 (s 3 H) 3,10 (ddd J = 12 5,5 1,5 Hz 1 H) 2,65 (ddd J = 13,5 3,5 3,5 Hz 1 H) 2,30 (ddd J = 13,5 5,5 3,5 Hz 1 H) 2,10 (ddd J = 13,5 13,5 12 Hz 1 H).
9 : F (éther) : 99-100°C, SM : M⁺/e = 252 ; IR (nujol) : 1735 cm⁻¹, RMN H¹ (80 MHz CCl₄) : δ 8,25 (d J = 8 Hz 2 H) 7,65 (dd J = 8 Hz 1 H) 4,0 (s 3 H) 3,9 (s 6 H).
11 IR (film) : 1745 1730 cm⁻¹ ; RMN H¹ (80 MHz CDCl₃) : δ 6,0 (m 2 H) 4,50 (s 2 H) 4,25 (m 1 H) 3,75 (s 3 H) 3,40 (m 1 H) 3,30 (s 3 H).

12 IR (film) : 1745 1730 cm^{-1} ; RMN H^1 (250 MHz CDCl_3) : δ 6,10 (m 2 H) 3,90 (ddd $J = 7,5$ 3,5 1,5 Hz 1 H) 3,80 (s 3 H) 3,45 (ddd $J = 8,0$ 1,5 Hz 1 H) 3,35 (s 3 H).

14 SM : $M^+/e = 235$, IR (film) : 1730 cm^{-1} , RMN H^1 (80 MHz, CCl_4) δ 7,30 (m 2 H) 7,0 (dd $J = 7$ Hz 1 H) 4,35 (q 2 H) 3,10 (q 4 H) 2,35 (s 3 H) 1,35 (t 3 H) 1,10 (t 6 H), produit déjà décrit⁸.

15 SM : $M^+/e = 235$, IR (film) : 1730 cm^{-1} ; RMN H^1 (80 MHz, CCl_4) : 7,90 (m 1 H) 7,80 (dd $J = 8$ 2 Hz 1 H) 7,10 (d $J = 8$ Hz 1 H) 4,35 (q 2 H) 3,15 (q 4 H) 2,35 (s 3 H) 1,40 (t 3 H) 1,10 (t 6 H).

6. Ces rendements n'ont pas été optimisés ; cependant une différence notable de réactivité peut être observée entre les diènes 1a et 1b et peut être rendue compte par un effet donneur supérieur du groupement OCH_2OCH_3 comparé au groupe OCH_3 .
7. L'aromatique 15, régioisomère de l'adduit attendu 14 peut résulter, comme c'est le cas lors de la cycloaddition de 13 avec les esters diéniques⁸, d'une cycloaddition initiale de type (2 + 2) selon le schéma :



8. J. Ficini, A. Duréault, G. Revial, A.M. Touzin ; Tetrahedron Letters 1025, (1974).

9. J. Ficini, R.M. Ortuño, J.F. Brault, J. d'Angelo, C. Riche, J.F. Bouchaudy ; Tetrahedron Letters, soumis pour publication.

16 IR (film) : 1740 - 1730 cm^{-1} ; RMN H^1 (250 MHz CDCl_3) : δ 3,70 (s + m 4 H) 3,20 (s 3 H) 2,70 (m 2 H) ; RMN C^{13} (CDCl_3) : 219,1 (s) 173,9 (s) 75,5 (d) 56,5 (q) 51,6 (q) 51,4 (d) 42,3 (d) 38,9 (t) 36,8 (d) 25,9 (t) 23,3 (t) 15,9 (t).

(Received in France 22 November 1982)