

STERESELECTIVITE DE LA CYCLOADDITION DU N,N-DIETHYLAMINOPROPYNE
 AVEC LA METHYL-4 CYCLOPENTENE-2 ONE-1

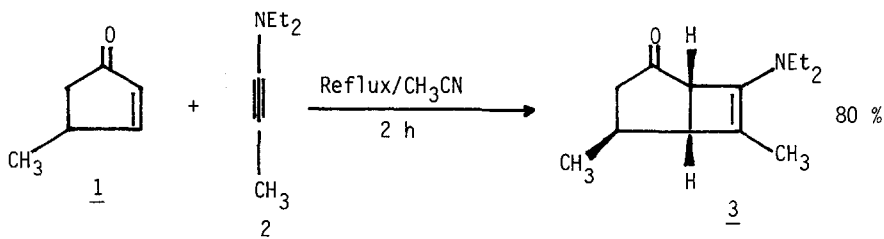
Jacqueline FICINI, Didier DESMAELE, Anne-Marie TOUZIN

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Université P. & M. Curie
 (E.R.A. 475) - 8, rue Cuvier - 75005. PARIS

Summary : Cycloaddition of N,N-diethylaminopropyne with 4-methylcyclopentenone occurs with high stereoselectivity since the trans adduct is the major product (97 %).

La présence d'un groupement méthyle en position 4 ou 5 sur une cyclohexénone suffit pour déterminer la configuration du centre asymétrique en β du carbonyle par attaque du N,N-diéthylaminopropyne^{1,2}. Nous avons maintenant étudié la cycloaddition de l'ynamine sur la méthyl-4 cyclopenténone. Les résultats que nous décrivons ici montrent que la réaction est hautement stéréosélective, ce qui était probable, mais devait être vérifié, notamment en vue d'applications synthétiques qui seront décrites ultérieurement.

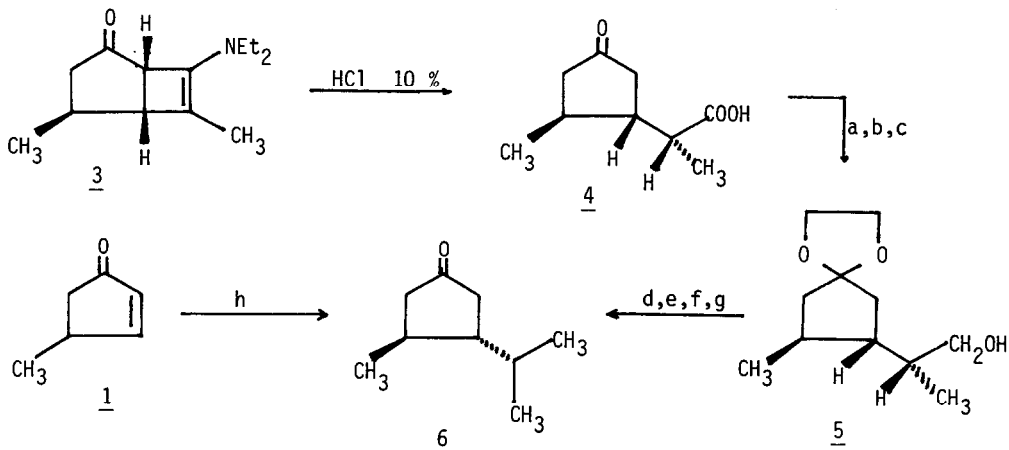
La méthyl-4 cyclopenténone 1³ (1 équ.) réagit avec le N,N-diéthylaminopropyne 2 (1,2 équ.) et donne l'énamine bicyclique 3, cis, cis, cis. ($E_{0,01}$ 80°C, IR (film) 1725 - 1670 cm^{-1} , RMN (CCl_4) 0,9 (d, J = 8 Hz) 3 H ; 1,8 3 H).



La structure de 3 a été établie par son hydrolyse en céto-acide 4, qui conduit par réduction de la fonction acide en méthyle (schéma 1) à l'isopropyl-3 méthyl-4 cyclopentanone trans 6, identique à un échantillon authentique obtenu par l'addition conjuguée du chlorure d'isopropylmagnésium sur la méthyl-4 cyclopenténone 1, en présence d'iodure cuivreux. La CPV (UCON 10 %) révèle la présence de 97 % d'isomère trans et seulement 3 % d'isomère cis dans l'échantillon de 6 provenant du cycloadduit et respectivement 93 % et 7 % dans celui provenant de l'addition conjuguée du chlorure d'isopropylmagnésium sur 1.

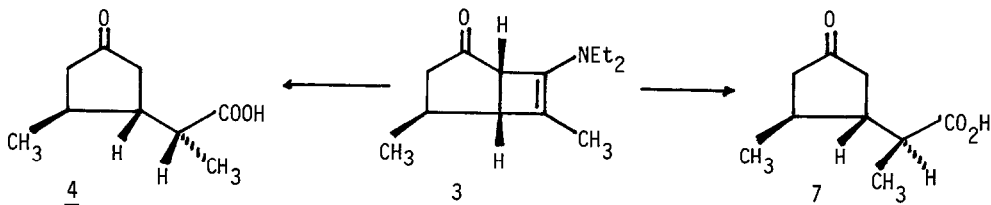
Par ailleurs, comme cela avait déjà été observé dans le cas de la cyclopenténone⁴, l'hydrolyse de l'adduit 3 conduit selon les conditions (HCl 10 % ou HCO_2H 5 % Δ THF) au céto-acide 4⁵ ou au céto-acide diastéréoisomère 7⁶. (schéma 2).

Schéma 1



- a) CH_2N_2 - b) $(\text{HOCH}_2)_2$, TsOH, C_6H_6 Δ - c) LiAlH_4 , Et_2O - d) TsCl/Py -
 e) HCl 10% - f) $\text{LiBHET}_3/\text{THF}$ 25° - g) CrO_3/H^+ - h) $i\text{PrMgCl}/\text{CuI}/\text{Et}_2\text{O}$ -

Schéma 2



La méthode que nous proposons permet donc de former une liaison carbone-carbone en β d'une cyclopenténone, comme c'est le cas de la réaction de Michaël, mais aussi de contrôler la stéréochimie de trois centres asymétriques. Cet outil de synthèse est riche de possibilités pour l'élaboration de produits naturels.

Références

- J. Ficini, A.M. Touzin ; Tetrahedron Letters 1447 (1974).
- J. Ficini, A. Eman, A.M. Touzin ; Tetrahedron Letters 679 (1976).
- G. Stork, G.L. Nelson, F. Rouessac, O. Gringore ; J. Amer. Chem. Soc. 93, 3092 (1971).
- J. Ficini, A. Krief ; Tetrahedron Letters, 1397 (1970). J. Ficini, A. Guingant ; N.J. Chim. 421 (1980).
- RMN $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$, 10^{-6} : 12,23 18,57 34,70 40,14 40,96 45,78 47,06 181,42 217,10
- RMN $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$, 10^{-6} : 15,83 19,02 34,50 40,14 41,51 47,42 47,42 180,87 217.

(Received in France 7 October 1982)