

REACTION DE DIELS-ALDER INTRAMOLECULAIRE DE 3H-PYRROLES

Abdelhamid EDDAÏF, André LAURENT, Pierre MISON et Nicole PELLISSIER

Lab. de Chimie Organique III - ERA CNRS 611 - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON I
 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69622 VILLEURBANNE CEDEX - France -

Summary :

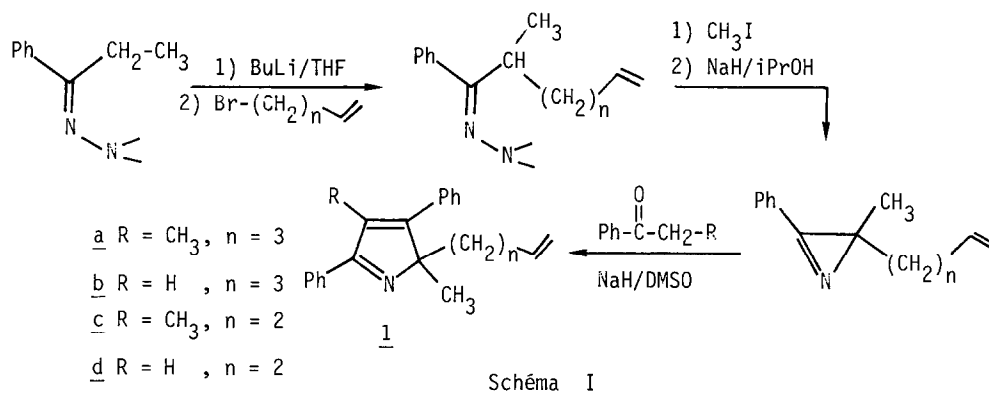
The first intramolecular Diels-Alder reaction of 3-alkenyl 3H-pyrroles (2-azadiene system) is related. These 3H-pyrroles are *in situ* generated from 2H-pyrroles.

Les aza-1 diènes sont très peu réactifs vis-à-vis des diénophiles ; dans tous les exemples décrits, ils sont, soit activés, soit impliqués dans des conjugaisons susceptibles de produire une aromatisation (1). Récemment, WONG (2) et JUNG (3) ont tenté l'addition intermoléculaire de diénophiles sur l'aza-1 diène que constitue le pentachloro 2H-pyrrole. Ce dernier s'isomérisé avant de réagir.

Comme les réactions intramoléculaires sont énergétiquement favorisées par rapport aux réactions intermoléculaires, nous avons essayé de réaliser des cycloadditions intramoléculaires à partir des 2H-pyrroles 1.

Résultats

Les (pentényl-1)-2 et (butényl-1)-2 2H-pyrroles 1 ont été synthétisés selon la séquence décrite dans le schéma I (4).



Le chauffage, en tube scellé à 245°C pendant 65 h, d'une solution benzénique du 2H-pyrrole 1a conduit à un mélange des produits de cyclisation 2a et 3a (5). Leurs formations résultent d'une réaction de Diels-Alder intramoléculaire du 3H-pyrrole 8a (schéma II) qui est

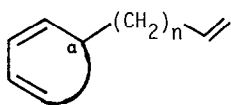


Figure 1

L'énergie d'activation nécessaire à la cyclisation de 6c,d ou 8c,d ($n = 2$, butényle) est donc plus petite que celle nécessaire à la cyclisation de 6a,b ou 8a,b ($n = 3$, pentényle). La formation très sélective de 4c,d et 5c,d à partir de 1c,d montre que l'énergie d'activation de cette cyclisation est plus petite que celle nécessaire à l'isomérisation du 3H-pyrrole 6c,d en

8c,d. Les 2H-pyrroles 1a,b ($n = 3$) conduisant principalement aux isomères 2a,b et 3a,b, il en résulte que la cyclisation de 6a,b en 4a,b ou 5a,b doit exiger une énergie d'activation du même ordre de grandeur que celle nécessaire à l'isomérisation en 3H-pyrrole 8a,b. Du fait de la conjugaison avec les deux groupes phényles, ce dernier doit être plus stable que son isomère 6a,b, ce qui favorise la formation de 2a,b et 3a,b au détriment de 4a,b et 5a,b.

Quelques caractéristiques spectroscopiques

Les structures de 2c, 3c et 5a ont été déterminées par radiocristallographie. Ces composés présentent les caractéristiques décrites ci-dessous. La structure des autres produits de cyclisation a été déterminée par comparaison de leurs propriétés spectrales avec celles de 2c, 3c et 5a.

2c - F = 83 - 86°C (CHCl₃).

RMN ¹H (CCl₄) δ ppm : 0,8 à 1,3 (m, 2H) ; 1,17 (s, 3H) ; 1,33 (s, 3H) ; 1,5 à 2,3 (m, 5H) ; 6,8 à 7,8 (m, 10H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ ppm : 13,4 (q) ; 16,1 (q) ; 27,1 (t) ; 32,0 (t) ; 41,8 (d) ; 42,7 (t) ; 62,7 (s) ; 77,4 (s) ; 78,1 (s) ; 125,8 (d) ; 127,3* (d) ; 127,5* (d) ; 128,2* (d) ; 129,0* (d) ; 129,3 (d) ; 135,2 (s) ; 139,1 (s) ; 176,8 (s).

3c - F = 120 - 122°C (éther de pétrole)

RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm : 1,07 (s, 3H) ; 1,67 (s, 3H) ; 1,0 à 2,4 (m, 7H, avec pics intenses à 1,27, 1,90 et 2,17) ; 7,0 à 7,7 (m, 10H, avec pics intenses à 7,23 et 7,40).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ ppm : 13,2 (q) ; 15,6 (q) ; 26,5 (t) ; 30,6 (t) ; 41,4 (t) ; 43,4 (d) ; 63,0 (s) ; 73,6 (s) ; 81,4 (s) ; 125,8 (d) ; 127,2* (d) ; 127,5* (d) ; 127,9* (d) ; 129,1** (d) ; 134,2 (s) ; 138,9 (s) ; 179,8 (s).

5a - F = 127 - 128°C (éther de pétrole)

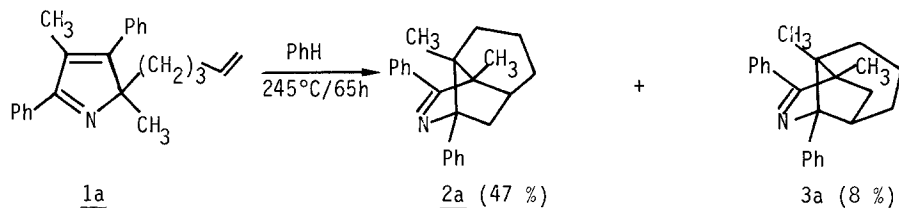
RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm : 1,0 à 2,4 (m, 9H, avec pic intense à 1,83) ; 1,28 (s, 3H) ; 1,63 (s, 3H) ; 7,0 à 7,5 (m, 10H, avec pics très intenses à 7,20 et 7,33).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ ppm : 14,3 (q) ; 15,4 (q) ; 17,5 (t) ; 24,7 (t) ; 29,6 (t) ; 37,2 (t) ; 39,5 (d) ; 60,5 (s) ; 66,4 (s) ; 75,7 (s) ; 125,5 (d) ; 127,2*** (d) ; 128,0* (d) ; 129,5 (d) ; 130,3* (d) ; 133,6 (s) ; 140,9 (s) ; 181,4 (s).

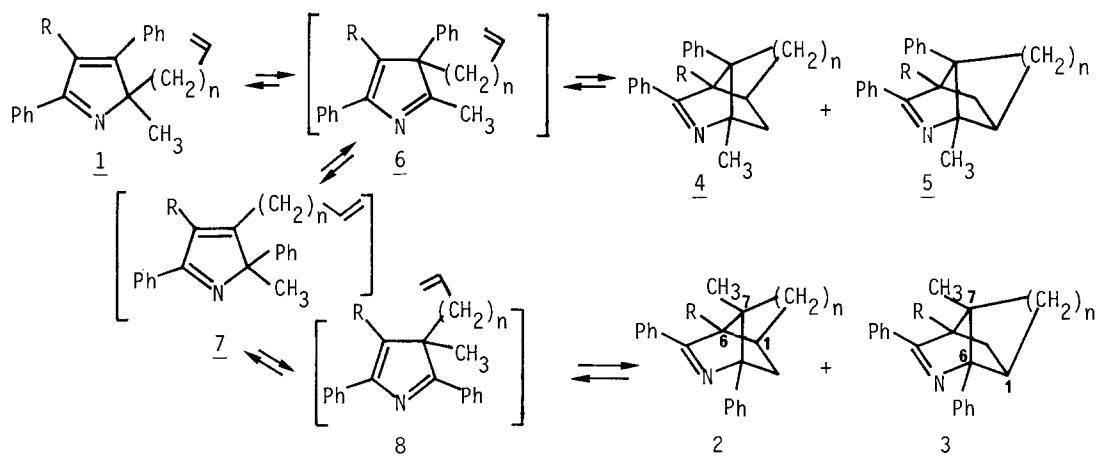
* - pic de double intensité.

** - pic de triple intensité.

*** - pic de quadruple intensité.



un système aza-2 diène. 8a provient d'une succession de réarrangements sigmatropiques [1,5] (6).



Afin de piéger le 3H-pyrrole 6a, précurseur présumé de 8a, nous avons réalisé la thermolyse de 1a à plus basse température (210°C) et pendant 42 h seulement (7). Dans ces conditions, les composés 4a (13 %) et 5a (21 %) ont pu être isolés à côté de 2a (30 %) et 3a (11 %). Un résultat analogue a été obtenu à partir du 2H-pyrrole 1b (216°C , 24 h). La thermolyse des 2H-pyrroles 1c,d qui portent une chaîne butényl-1 ($n = 2$) a été réalisée de façon à obtenir les squelettes aza-4 (ou aza-5) brexène-4. Par chauffage à 227°C pendant 24 h, 1c conduit aux produits de cycloaddition 4c (64 %) et 5c (20 %) dont le précurseur est le 3H-pyrrole 6c. Un résultat similaire est obtenu à partir du 2H-pyrrole 1d (8). Par contre, nous n'avons pu isoler les isomères 2c,d et 3c,d; cependant, la présence d'un singulet à $\delta = 0,5$ ppm ($< 10\%$) dans le spectre de RMN des protons du brut de la thermolyse de 1c semble devoir être attribué au groupe méthyl-7 de 2c ou 3c (les protons du méthyl-7 de 2a résonnent à 0,33 ppm, ceux de 3a à 0,75 ppm). En outre, le chauffage à 230°C pendant 2 ou 3 jours de 4c ou 5c conduit toujours à un mélange de 4c (63 %), 5c (30 %) et de 2c (ou 3c) (7 %) (9).

Discussion

Cette étude montre que les cycloadditions intramoléculaires sur un aza-1 diène non activé (2H-pyrrole) nécessitent une énergie d'activation supérieure à celle du réarrangement sigmatropique [1,5] en 3H-pyrrole. Ce réarrangement produit un système aza-2 diène beaucoup plus réactif que celui des aza-1 diènes (1).

De plus, il est connu que les réactions de Diels-Alder intramoléculaires réalisées sur un diène cyclique (figure 1) nécessitent une énergie d'activation plus petite pour un diéno-phile butényle que pour un diéno-phile pentényle porté par l'atome de carbone en α du diène (10).

Nous dédions cette publication à M. SYED AHMAD ABBAS, décédé à KARACHI - Pakistan - en Juin 1983. M. ABBAS a participé à une expérience préliminaire de cycloaddition sur les 2H-pyrroles lors de son séjour dans notre laboratoire en 1982.

Références et Notes

- 1 - Pour une revue sur les réactions de Diels-Alder à partir d'azadiènes, voir :
D.L. BOGER, *Tetrahedron*, 1983, 39, 2869.
- 2 - B.K. RAMMASH, C.M. GLADSTONE et J.L. WONG,
J. Org. Chem., 1981, 46, 3036.
- 3 - M.E. JUNG et J.J. SHAPIRO,
J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 7862.
- 4 - A. LAURENT, P. MISON, A. NAFTI et N. PELLISSIER,
Tetrahedron, 1979, 35, 2285.
- 5 - Le composé 3a n'a pu être isolé pur dans cette expérience malgré plusieurs chromatographies successives sur colonne de silice.
- 6 - A. LAURENT, P. MISON, A. NAFTI et N. PELLISSIER,
Tetrahedron Letters, 1979, 1587.
- 7 - A 200°C (16 h), on observe la formation de seulement 30 % de 1a. Par contre, à 210°C (42 h), 90 % de 1a ont subi la cycloaddition (rendement global en cycloadduits purifiés : 75 %).
- 8 - A 210°C (24 h), 1d conduit à 4d (55 %) et 5d (13 %).
- 9 - Une thermolyse effectuée à plus haute température conduit à une polymérisation importante.
- 10 - D.L. COMINS, A.H. ABDULLAH et R.K. SMITH,
Tetrahedron Letters, 1983, 2711.
- M.E. GARST, B.J. Mc BRIDE et J.G. DOUGLASS,
Ibid., 1983, 1675.
- H. GREUTER et H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta*, 1974, 57, 1204.
- Pour une revue sur les réactions de Diels-Alder intramoléculaires, voir :
G. BRIEGER et J.N. BENNET, *Chem. Rev.*, 1980, 80, 63.

(Received in France 14 March 1984)