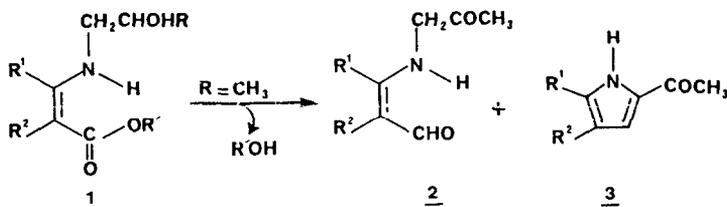


THERMOLYSE COMPARÉE D'ÉNAMOESTERS CYCLIQUES À CINQ ET
 SIX CHAINONS : SYNTHÈSE DE TÉTRAHYDROINDOLES ET D'OXAZOLES

Catherine Grosdemange-Pale et Josselin Chucho
 Laboratoire de Chimie Organique Physique, U.A. 459 du CNRS,
 U.E.R. Sciences, 51062 Reims Cédex, France

Abstract : The thermal behaviour of cyclic enamoesters 1a-d shows a divergence of chemoselectivity as a function of ring size : six and five ring derivatives lead respectively to tetrahydroindoles (3a,b and 4a,b) and oxazole (5c,d). These results may be rationalized by geometrical constraints during the electrocycloisalisation of intermediate azomethine ylides 5.

Nous avons montré récemment ⁽¹⁾ que les N-hydroxy-2 propylénamoesters 1 (R=CH₃) éliminent thermiquement une molécule d'alcool pour conduire à un produit d'oxydoréduction 2 qui peut se transformer en acétylpyrrole 3 (schéma 1) par crotonisation thermique intramoléculaire.



Afin de généraliser cette réaction et pour obtenir des informations supplémentaires sur son mécanisme, nous avons étudié le comportement thermique d'énamoesters cycliques |R₁, R₂ : (CH₂)₃ ou (CH₂)₄| dans lesquels R = H ou R = phényle. Nous rapportons ici les résultats de cette étude préliminaire qui a révélé une réactivité différenciée de ces systèmes selon la taille du cycle (schéma 2).

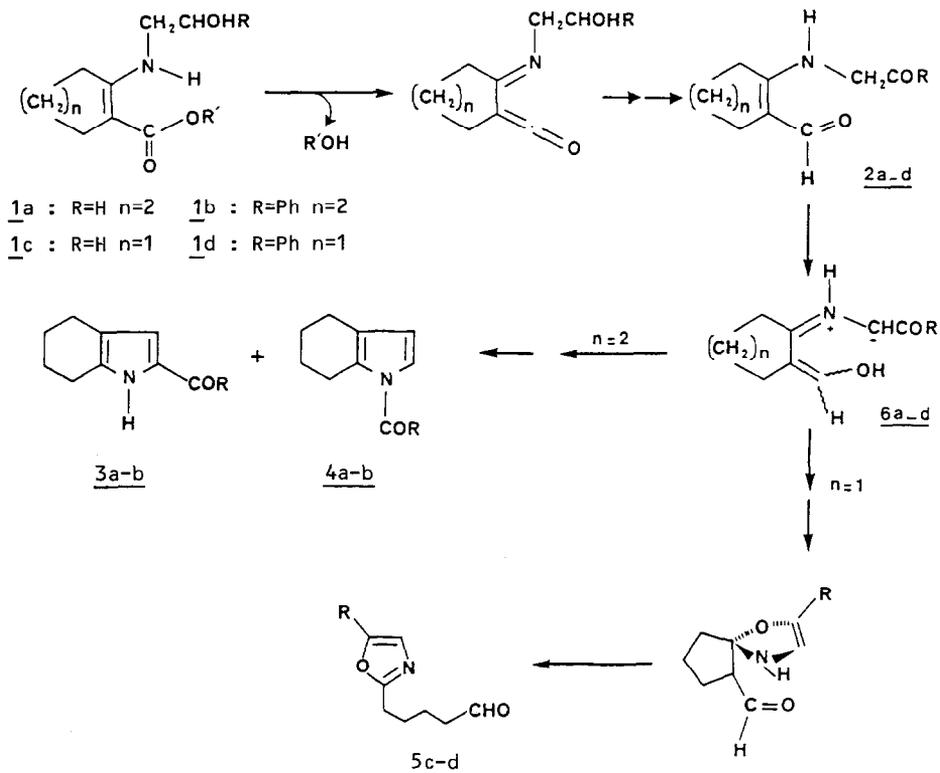
A 330°C, les énamoaldéhydes 2b et 2d sont les seuls produits formés par thermolyse de 1b et de 1d ⁽²⁾ (2b : 36%, conversion 63% ; 2d : 44%, conversion 100%). Par contre, nous n'avons jamais pu observer la formation des énaminoaldéhydes 2a et 2c qui se déshydratent (vide infra) dès cette température.

A plus haute température, nous isolons deux formyl tétrahydroindoles à partir de 1a (420°C : 3a : 17% ; 4a : 18%) et deux dérivés benzoylés à partir de 1b (440°C : 3b : 44% ; 4b : 9%), alors que les énamoesters à cinq chaînons 1c et 1d donnent exclusivement les oxazoles 5c et 5d (420°C : 5c : 34% ; 5d : 48%).

Pour interpréter ces résultats, nous proposons le mécanisme présenté dans le schéma 2. Les énamoaldéhydes proviennent d'un iminocétène ⁽¹⁾ qui s'isomérise par migration d'hydrogène. La différence de réactivité selon la taille du cycle peut s'expliquer par la formation intermédiaire d'ylures d'azométhines vinyliques 6 a-d ⁽³⁾ par migration sigmatropique-1,6 d'hydrogène ⁽⁴⁾. Lorsque n=2, cet ylure donne successivement un dihydropyrrole par

électrocyclisation⁽³⁾, un 2H-pyrrole par deshydratation et les tétrahydroindoles par migration sigmatropique-1,5 de H ou de COR.⁽⁵⁾ En série cyclopentanique (n=1), l'examen des modèles moléculaires indique une augmentation importante de la distance entre les atomes qui participent à la fermeture du cycle ; l'électrocyclisation en dihydropyrrole serait donc défavorisée et remplacée par une électrocyclisation avec participation du groupement carbonyle pour donner une oxazoline. Enfin une réaction rétroène avec coupure du cyclopentane conduirait aux oxazoles 5c-d.

Schéma 2



Ainsi, la réactivité thermique particulière des énaminolés à cinq chaînons permet d'accéder très facilement à des oxazoles fonctionnalisés en position-2.⁽⁶⁾ Ces molécules sont potentiellement très intéressantes en synthèse organique comme formes masquées d'acides carboxyliques⁽⁷⁾ et de diènes dans des réactions de Diels-Alder intramoléculaires.⁽⁸⁾

Références et notes

- (1) A. Maujean, C. Grosdemange-Pale, G. Marcy et J. Chucho, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1135 (1984).
- (2) Les énaminolés sont préparés avec de bons rendements par condensation de β cétoesters cycliques sur l'aminoalcool correspondant.
- (3) R. Huisgen, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 19, 947 (1980).
- (4) G.W. Wisser, W. Verboom, P.H. Benders, D.N. Reinhoudt, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 669 (1982).
- (5) a) T. Mukai, H. Sukawa, *Tetrahedron Letters*, 1835 (1973); b) T. Tezuka, O. Seshimoto, T. Mukai, *ibid* 1067 (1975); c) J.M. Patterson, D.M. Bruser, *ibid*, 22, 4953 (1981); d) H. Sukawa, O. Seshimoto, T. Tezuka, T. Mukai, *J.C.S. Chem.Comm.*, 696 (1974).
- (6) Réaction générale - Travaux en cours : C. Grosdemange-Pale, J. Chucho.
- (7) H.H. Wasserman, R.J. Gambaler, M.J. Pulver, *Tetrahedron Letters*, 22, 1737 (1981).
- (8) P.A. Jacobi, D.G. Walner, I.M.A. Odeh, *J. Org. Chem.*, 46, 2065 (1981).

(Received in France 16 July 1985)