

CYCLISATION D'AMIDES β -ALLENIQUES EN DIHYDRO-3,6 1H-PYRIDONES-2.

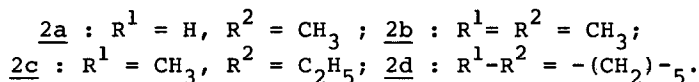
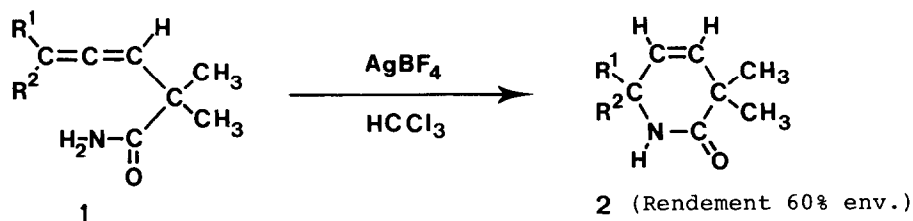
Jacques GRIMALDI* et Antoine CORMONS

Laboratoire associé au CNRS n°109, Centre de St-Jérôme,
 Rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13, France.

Summary : Cyclisation of β -allenic amides, in the presence of a catalytic amount of silver tetrafluoroborate, leads to 3,6-dihydro-2(1H)-pyridones.

Nous avons montré que la cyclisation de dérivés β -alléniques est une méthode efficace d'accès à des hétérocycles à 6 ou 7 chaînons: δ -lactones β -éthyléniques(1), dihydro-5,6 2H-pyrannes(2) et dihydro-4,7 oxazépines-1,2(3), isolés respectivement à partir d'acides, d'alcools et d'oximes β -alléniques. Nous présentons ici les résultats obtenus par cyclisation des amides β -alléniques.

L'action du tétrafluoroborate d'argent(4) sur les amides β -alléniques 1 conduit aux dihydro-3,6 1H-pyridones-2 2 suivantes:



Les dihydro-3,6 1H-pyridones-2 sont des cristaux blancs (2b, F= 132°C et 2d, F= 138°C) ou des liquides visqueux(2a et 2c) et jaunissent rapidement. Certaines avaient été obtenues comme produit secondaire, à côté notamment de leur isomère conjugué, par action de l'acide acrylique ou de ses homologues sur l'ammoniac ou les amines(5). D'autres représentent un des produits obtenus par réaction de Diels-Alder entre un diène conjugué et des composés cyanés(6) ou entre un azadiène et un énolate(7). Enfin on a utilisé la cyclisation intramoléculaire de la N-allylamide d'un acide diarylglycolique en milieu acide(8).

Dans notre cas, parmi les modes de cyclisation autorisés par les règles de Baldwin(9), seule la cyclisation 6-endo-trig est observée conformément à nos résultats précédents(1,2); cette cyclisation est provoquée par l'hétéroatome capable de libérer un proton comme dans la cyclisation des oximes β -alléniques(3).

Les spectres de RMN (^1H et ^{13}C), IR et de masse et les résultats de la microanalyse sont en accord avec la structure des dihydro-3,6 1H-pyridones -2 2.

Références :

- 1 -J.GRIMALDI, Comptes Rendus, 1978, 286, C, 593.
- 2 -J.GRIMALDI et A.CORMONS, Comptes Rendus, 1979, 289, C, 373.
- 3 -J.GRIMALDI et A.CORMONS, Tetrahedron Letters, 1985, 26, 825.
- 4 -Nous nous sommes inspirés de la méthode de cyclisation des amines α -alléniques décrite par Claesson:
A.CLAESSON, C.SAHLBERG et K.LUTHMAN, Acta Chem.Scand., 1979, 309.
On ajoute 1 mmole de tétrafluoroborate d'argent à 10 mmoles d'amide β -allénique 1 diluée dans 10 ml de chloroforme. La solution est agitée à reflux environ 40 h. Après refroidissement, on ajoute 10 ml de solution aqueuse concentrée de NaCl, on filtre le précipité de chlorure d'argent, on extrait à l'éther et sèche sur sulfate de magnésium anhydre. On filtre et chasse le solvant. Les produits 2b et 2d qui cristallisent au congélateur (-15°C), sont purifiés par deux sublimations successives (bain à 100°C , pression de 15 mm de mercure). Les produits 2a et 2c sont purifiés par distillation éclair (bain à 100°C , pression de 15 mm de mercure).
- 5 -a) B.KHEDDIS, D.BAHIBAH, M.HAMBI et J.J.PERIE, Bull.Soc.Chim.Fr., II, 1981, 136 (et références citées). b) M.BOLL, J.HANSEN, O.SIMONSEN et N.THORUP, Tetrahedron, 1984, 40, 171 (et références citées).
- 6 -a) E.J.MORICONI et W.C.MEYER, J.Org.Chem., 1971, 19, 2841. b) J.C.JAGT et A.M. VAN LEUSEN, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 1973, 92, 1343.
- 7 -M.KOMATSU, S.YAMAMOTO, Y.OHSHIRO et T.AGAWA, Tetrahedron Letters, 1981, 38, 3769.
- 8 -V.S.SHKLYAEV et A.V.MILYUTIN, Zh.Org.Khim., 1974, 10, 282 (Chem.Abstr., 1974, 80, Ref.119858c).
- 9 -J.E.BALDWIN, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1976, 734.

(Received in France 12 June 1986)