

ACTION DES DERIVES DU PHOSPHORE TRIVALENT SUR LES COMPOSES A HALOGENE POSITIF—X¹

ACTION DES PHOSPHITES D'ARYLE, PHENYLPHOSPHONITE DE DIPHENYLE ET DIPHENYL PHOSPHINITE DE PHENYLE SUR LES α -HALO α -CYANOSUCCINIMIDES ET LES $\alpha\alpha'$ -DIHALO $\alpha\alpha'$ -DICYANOGLUTARIMIDES

M. F. POMMERET-CHASLE, A. FOUCAUD,* M. LEDUC et M. HASSAIRI
Groupe de Chimie Structurale, E. R.A. No. 389 Université de Rennes, B.P. 25A, 35031 Rennes Cédex, France

(Received in France 29 May 1975; Received in the UK for publication 29 May 1975)

Résumé—Les bromo-3 cyano-3 succinimides 1 et les dibromo-3,5 dicyano-3,5 glutarimides 17 réagissent avec P(OPh)₃, Ph₂P(OPh) et PhP(OPh)₂ pour donner des sels de quasiphosphonium. Dans le cas des glutarimides, ces sels se transforment rapidement en dibromo-2,6 dicyano-3,5 dihydro-1,4 pyridines 22. Avec P(OPh)₃, les bromo-3 cyano-3 méthyl-2 succinimides donnent des oxazaphosphoranes 6 et, avec Ph₂P(OPh) et PhP(OPh)₂, des iminophosphoranes 8 en équilibre avec les oxazaphosphoranes 7.

Abstract—3-Bromo-3-cyanosuccinimides 1 and 3,5-dibromo-3,5-dicyanoglutarimides 17 react with P(OPh)₃, Ph₂P(OPh) and PhP(OPh)₂ to yield quasiphosphonium salts. The glutarimide adducts were transformed rapidly into 2,6-dibromo-3,5-dicyano-1,4-dihydropyridines 22. 3-Bromo-3-cyano-1-methylsuccinimide and P(OPh)₃ yields an oxazaphosphorane 6. An equilibrium exists between oxazaphosphoranes and iminophosphoranes for adducts formed from succinimides and PhP(OPh)₂ or Ph₂P(OPh).

Nous avons montré, dans une précédente publication,² que les phosphines pouvaient transformer les α -cyano α -halosuccinimides et α -cyano α -haloglutarimides en oxazines, alors que les phosphites d'alcoyle conduisaient aux phosphates d'énol.³ Nous étudions, dans ce mémoire, l'action des phosphites d'aryle du diphenylphosphinite de phényle et du phénylphosphonite de diphenyle sur les α -cyano α -halosuccinimides et les $\alpha\alpha'$ -dicyano $\alpha\alpha'$ -dihaloglutarimides.

Cyano-3 halo-3 succinimides

Le traitement des imides 1 par P(OPh)₃ dans le benzène anhydre conduit à un intermédiaire non isolable, rapidement hydrolysé en imide 2. Lorsque la réaction est effectuée à l'ébullition de la solution benzénique, il se forme un sel de quasiphosphonium 4a, structure compatible avec le spectre IR. Traités à l'ébullition de la solution benzénique par un phosphite d'aryle P(OAr)₃ ou par PhP(OPh)Y, Y = Ph ou OPh, les imides 3 conduisent à des composés nouveaux, stables.⁴ Avec P(OAr)₃, la structure des composés obtenus serait bien représentée par le phosphorane 6, en accord avec les spectres de masse, IR et RMN. En particulier, en RMN, le déplacement chimique du phosphore est de l'ordre de +20 ppm (par rapport à H₃PO₄ à 85%), ce qui correspond bien à un P^V.⁸⁻¹⁰

Les composés obtenus avec PhP(OPh)Y, Y = Ph ou OPh seraient mieux représentés par la structure 8, analogue à celle des composés 9 qui dérivent de l'action de PPh₃ sur 3;² 8 est probablement, en solution, en équilibre avec 7. En effet, $\delta^{31}\text{P}$ est négatif et dépend de la nature du solvant (mais la faible solubilité de ces composés limite le choix des solvants) (Tableau 3).^{7-8,13,18}

L'hydrolyse des composés 6 donne les imides 5. Sous l'action de MeOH à chaud, (6; R = R' = Ph) conduit au phosphoramidite 11. Par thermolyse, à 185° sous azote, 6

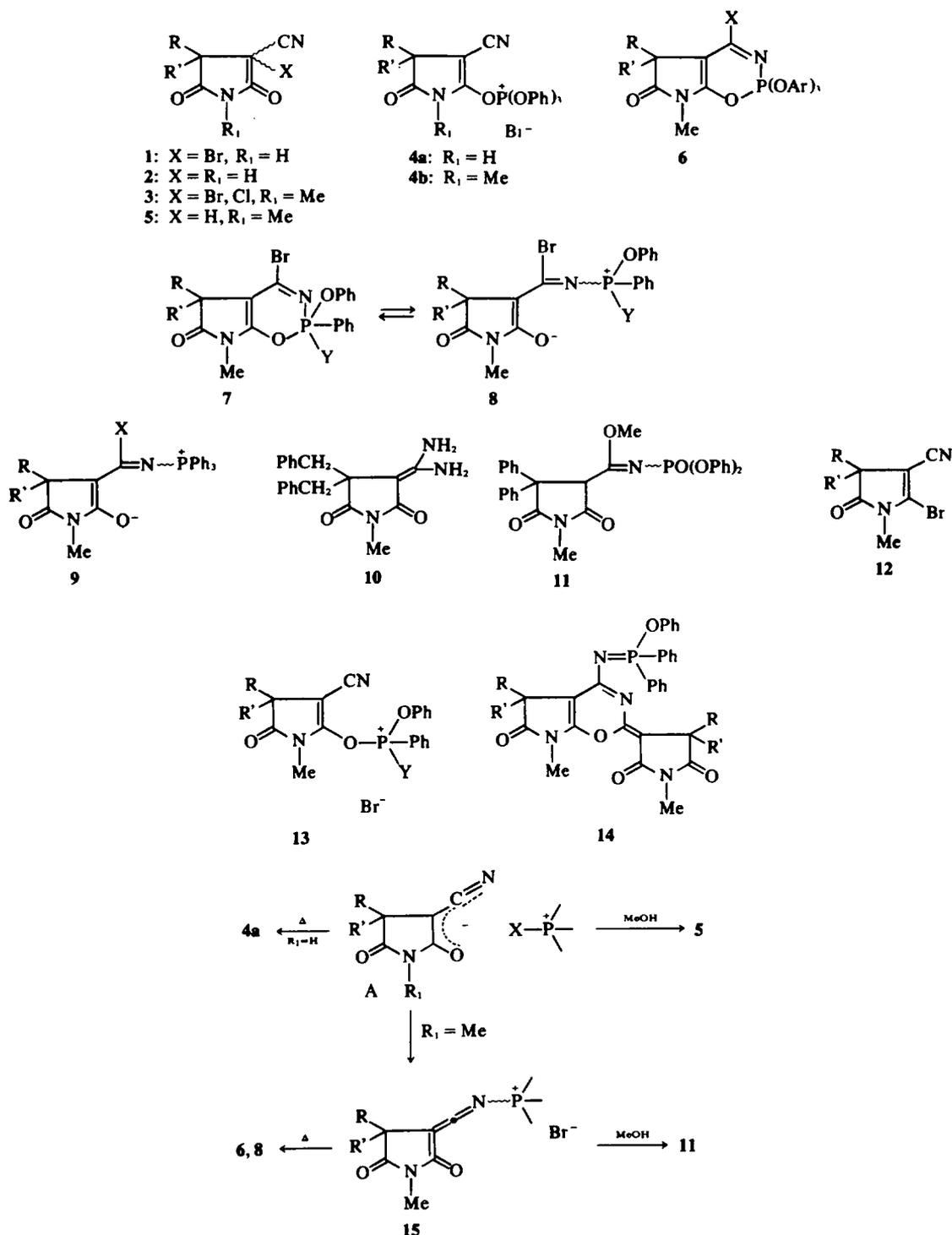
donne la Δ^2 -pyrrolinone 12, vraisemblablement par l'intermédiaire du sel de quasiphosphonium 4b.

La thermolyse de (7; Y = OPh) donne aussi la Δ^2 -pyrrolinone 12, mais lorsque Y = Ph, on n'obtient que le sel de quasiphosphonium 13. Traité à chaud par une solution benzénique de NEt₃, 6 reste inaltéré mais (7; R = R' = PhCH₂, Y = Ph) conduit à une oxazine (14; R = R' = PhCH₂, Y = Ph). C'est une réaction analogue à celle qui est donnée par les composés 9 dans les mêmes conditions.² La structure 14 est en accord avec les propriétés spectroscopiques et avec le résultat de l'hydrolyse en milieu acide, qui conduit, à côté du dibenzyl-3,3 méthyl-1 succinimide, au composé 10 déjà connu.⁴

Le mécanisme de la formation des composés 6-8 s'explique bien en considérant l'attaque du phosphore sur l'halogène de 1 ou 3, ce qui conduit à la paire d'ions A qui se réarrange soit par l'oxygène de l'anion (avec les imides 1) soit par l'azote de l'anion (avec les imides 3). Dans ce cas, il se forme un intermédiaire 15, qui est piégé à froid par MeOH pour donner 11. En effet, si la réaction entre 3 et P(OPh)₃ est conduite dans le benzène en présence d'un peu de MeOH anhydre, on obtient 5, mais si MeOH est ajouté à froid, quelques instants après avoir introduit le phosphite, on isole, à côté de 5, le phosphoramidite 11. Il a été vérifié que, dans cet intervalle de temps, à froid, il ne se formait pas de phosphorane en quantité appréciable.

Dicyano-3,5 dihalo-3,5 glutarimides

Par action de deux moles P(OPh)₃, de PhP(OPh)₂ ou Ph₂P(OPh), à froid, dans l'éther ou le benzène anhydre, avec une mole de glutarimide 17, on obtient après traitement par l'eau, PO(OPh)₃, PhPO(OPh)₂ ou Ph₂PO(OPh) respectivement, le glutamide 18 et la dihydropyridine 22. Lorsque R = Ph, R' = Me, on isole en outre, environ 20% d'imide 20. La structure de 22 est en accord avec les propriétés spectroscopiques. Ces dihydro-



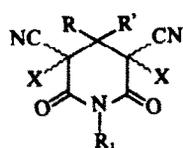
pyridines peuvent être transformées en dérivés *N*-méthylés 23 par action de l'iodure de méthyle sur leurs dérivés sodés et en diméthoxydihydropyridines 24 par traitement de 23 par MeONa.

Lorsqu'un équivalent d'imide 17, R = Ph, R' = Me, est traité par un seul équivalent de PhP(OPh)₂, on obtient le lactame 28 (composé qui est réduit par l'eau ou l'acétone en lactame 29 stable). Avec les glutarimides 16, P(OPh)₃ donne les sels de quasiphosphonium 25, l'ion Cl⁻ ne substitue par OP(OPh)₂.

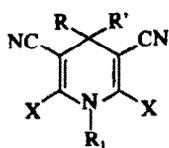
Les dihydropyridines 22 sont stables à l'air. Toutefois,

en solution dans CHCl₃, 22, R, R' = (CH₂)₄, stable sous atmosphère d'azote, s'oxyde lentement à l'air pour donner un composé cristallisé de formule 31 en accord avec les propriétés spectroscopiques (voir Partie Expérimentale). Cette oxydation, qui transforme une dihydropyridine en pyridine, est à rapprocher de l'oxydation de certains dicyanoglutarimides en pyridines correspondantes.^{16,17}

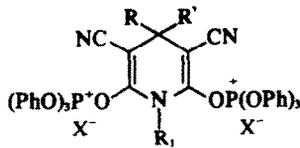
Dans une première étape (Schema 1), le dérivé du phosphore trivalent donne une paire d'ions A, en équilibre avec la paire d'ions B. A et B se réarrangent en donnant, respectivement les sels de quasiphosphonium C



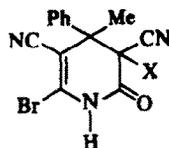
- 16: $R_1 = H, X = Cl$
 17: $R_1 = H, X = Br$
 18: $R_1 = X = H$
 19: $R_1 = Me, X = Cl$
 20: $R_1 = Me, X = Br$
 21: $R_1 = Me, X = H$



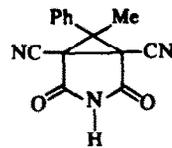
- 22: $R_1 = H, X = Br$
 23: $R_1 = Me, X = Br$
 24: $R_1 = Me, X = MeO$



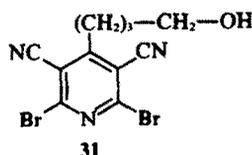
- 25: $X = Cl, R_1 = H$
 26: $X = Cl, R_1 = Me$
 27: $X = Br, R_1 = Me$



- 28: $X = Br$
 29: $X = H$



30



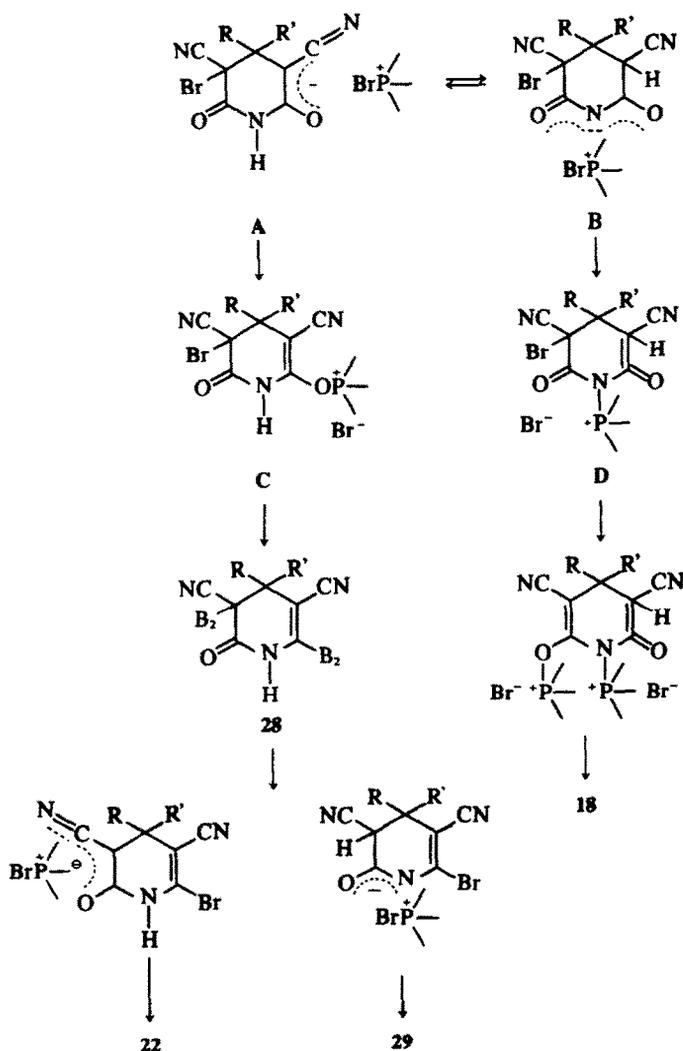
31

et D. On explique ainsi le fait que l'imide 17 ne peut jamais être convertie quantitativement en dihydropyridine 22. Les succinimides 1 et les glutarimides 17 se comportent donc de façon analogue dans les premières étapes. La principale différence réside dans la facilité de la substitution nucléophile par Br^- , dans le cas des glutarimides non substitués sur l'atome d'azote.

Les glutarimides *N*-substitués 19 et 20, traités par

$P(OPh)_3$, donnent les sels de quasiphosphonium 26 et 27 respectivement. On n'observe pas de substitution nucléophile de $OP(OPh)_3$ par Br^- ; les interactions stériques apportées par le groupe méthyle peuvent contribuer à diminuer la facilité de cette substitution.

En conclusion, les réactions que nous venons de décrire constituent de bonnes méthodes pour atteindre les oxazaphosphoranes ou les dihydropyridines.



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés à 100 MHz sur un appareil Jeol 4H 100 (solvant CDCl_3 , sauf indication contraire, le TMS étant utilisé comme référence interne). Les résultats sont donnés en δ . Les spectres IR sont enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 225 (Nujol sauf indication contraire) et les spectres de masse avec un spectrographe Varian MAT 311. Les succinimides bromés sont préparés selon¹⁴ et les glutarimides selon.¹⁵

Action du phosphite de triphényle sur les succinimides 1

On ajoute, sous atmosphère d'azote sec, à 3×10^{-3} mole d'imide bromé 1 dissoute dans 20 cm^3 de benzène anhydre, 6×10^{-3} mole de phosphite de triphényle. L'ébullition de la solution est maintenue pendant 3 jours. Le résidu huileux obtenu par évaporation du benzène est constitué par un mélange d'imide non halogéné 2 et de sel de quasisphosphonium 4a. Sel de quasisphosphonium 4a, $R=R'=Ph$. IR: $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3160, 2200, 1652. Sel de quasisphosphonium 4a, $R=R'=PhCH_2$. IR: $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3180, 2190, 1648.

Oxazaphosphoranes 6

3×10^{-3} mole d'imide 4 et 3.5×10^{-3} mole de phosphite de triphényle ou de tritolyle, en solution dans 20 cm^3 de benzène anhydre, sont portées à l'ébullition pendant 20 h (10 h seulement avec $P(\text{O}p\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_3$). Le benzène est évaporé sous vide, et l'oxazaphosphorane 6 cristallise par addition de 5 cm^3 environ de benzène anhydre et d'un peu d'éther de pétrole anhydre. L'extraction des composés 6, $R=Ph$, $R'=Et$, $X=Br$, $Ar=OPh$ et 6, R, R' = ortho $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4$ ortho $X=Br$, $Ar=OPh$ ou $p\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ doit se faire très rapidement car ces derniers sont sensibles à l'humidité atmosphérique (Tableaux 1 et 2).

Iminophosphoranes 7 (ou 8)

On ajoute sous azote 3.5×10^{-3} mole de Ph_2POPh ou $\text{PhP}(\text{OPh})_2$ à 3×10^{-3} mole d'imide 3 dissous dans 20 cm^3 de benzène anhydre. La solution est maintenue pendant une heure à la température ambiante puis le benzène est évaporé. Le phosphorane cristallise par addition d'éther anhydre. Il est recristallisé dans le benzène anhydre (Tableau 3).

Spectres de masse. 6, $R=R'=PhCH_2$, $Ar=Ph$ (M^+-PhCH_2): $m/e = 617, 615, 535, 441, 478, 227$. 7 (ou 8), $R=R'=PhCH_2$, $Y=OPh$, (M^+-PhCH_2): $m/e = 601, 599, 519, 462, 425, 227$. 7 (ou 8), $R=R'=Ph$, $Y=OPh$ ($M^+-PhO-Br$): $m/e = 583$.

 Δ^2 -Pyrrolinones 12 et sel 13

1 g d'imino-phosphorane 6 ou 7 est chauffé au bain d'huile sous atmosphère d'azote sec, pendant 4 h. Le résidu rouge est repris par l'éther. L'imide 5 est éliminé par un lavage rapide à la soude de la phase éthérée; par évaporation de l'éther on obtient la Δ^2 -pyrrolinone 12. Dans le cas où $R=R'=PhCH_2$, $Y=Ph$ on n'obtient que le sel 13 avant lavage à la soude. Il est quantitativement hydrolysé en imide 5.

Δ^2 -Pyrrolinone 12 $R=R'=Ph$; $F = 169-170^\circ$; $Rdt = 50\%$; IR $\nu(\text{cm}^{-1})$ 2200, 1726, RMN: δ 3.27 (s, 3H). (Trouvé C, 61.18; H, 3.68; N, 7.98. Calc. C, 61.58; H, 4.15; N, 7.62%). Δ^2 -Pyrrolinone 12, $R=R'=PhCH_2$; $F = 171-172^\circ$; $Rdt = 58\%$; IR $\nu(\text{cm}^{-1})$ 2210, 1712, 1596. (Trouvé C, 63.60; H, 4.57; N, 6.50. Calc. C, 62.98; H, 4.46; N, 7.30%). Sel 13, $R=R'=PhCH_2$, $Y=Ph$; IR: $\nu(\text{cm}^{-1})$ 2208, 1720.

Thermolyse des composés 7 (ou 8) en présence de NEt_3

1 g de composé 7 (ou 8) $R=R'=PhCH_2$, $Y=Ph$ et 1.2 g de NEt_3 , en solution dans le benzène anhydre, sont portés à l'ébullition pendant 4 jours. Après évaporation du benzène, l'huile

Tableau 1. Spectres IR des oxazaphosphoranes 6

R	R'	X	Ar	F°C	Rdt %	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
Ph	Ph	Br	Ph	192	80	1738	1676	1644
PhCH_2	PhCH_2	Br	Ph	162	45	1742	1684	1670
Ph	C_6H_5	Br	Ph	130	30	1748	1685	—
Ph	Ph	Br	$p\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	170	72	1751	1685	—
PhCH_2	PhCH_2	Br	$p\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	182	—	1742	1683	—
		Br	$p\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	158	40	1744	1694	—
Ph	Ph	Cl	Ph	137	50	1749	1690	1606

* $RR' = \text{ortho-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-ortho}$.

Tableau 2. Spectres RMN des oxazaphosphoranes 6

R	R'	X	Ar	$\delta_{\text{N-CH}_3}$	$\delta_{\text{H(R ou R')}}$	$\delta_{\text{CH}_3(\text{Ar})}$	$\delta^{31}\text{P}^b$
Ph	Ph	Br	Ph	3.02(S, 3H)	—	—	+21.5
PhCH_2	PhCH_2	Br	Ph	2.37(S, 3H)	2.62(q, 4H)	—	—
Ph	C_6H_5	Br	Ph	2.93(S, 3H)	0.52(t, 3H)	—	—
Ph	Ph	Br	$p\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	3.03(S, 3H)	—	2.29(S, 3H)	+19.9
PhCH_2	PhCH_2	Br	$p\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	2.38(S, 3H)	2.63(q, 4H)	2.33(S, 3H)	+17.9
		Br	$p\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	3.10(S, 3H)	—	2.28(S, 3H)	—
Ph	Ph	Cl	Ph	3.02(S, 3H)	—	—	—

* $R, R' = \text{ortho-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-ortho}$.

^b Solvant benzène.

Tableau 3. Spectres IR et RMN des iminophosphoranes 7

R	R'	Y	F°C	Rdt %	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\delta^{31}\text{P}^a$	$\delta^{31}\text{P}^b$
Ph	Ph	OPh	180	80	1741	1688	-7.9	-9.0
PhCH_2	PhCH_2	OPh	220	58	1742	1687	—	—
Ph	Ph	Ph	165	90	1738	1682	-28.8	-30.5
PhCH_2	PhCH_2	Ph	208	80	1735	1676	—	—

^a réf. H_3PO_4 à 85%. Solvant benzène.

^b Chloroforme.

Tableau 4. Analyses des oxazaphosphoranes 6

R	R'	X	Ar	C%		H%		N%		P%	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Ph	Ph	Br	Ph	63.62	63.38	4.12	4.20	4.12	4.03	4.56	4.76
PhCH ₂	PhCH ₂	Br	Ph	64.13	64.05	4.52	4.58	3.96	3.96	4.38	4.62
Ph	Et	Br	Ph	62.43	61.63	4.55	4.70	4.55	4.92	5.04	4.84
Ph	Ph	Br	MeC ₆ H ₄	64.90	65.29	4.71	4.68	3.88	3.85	4.31	4.30
PhCH ₂	PhCH ₂	Br	MeC ₆ H ₄	65.68	65.47	5.07	5.32	3.73	3.73	4.13	4.14
		Br	MeC ₆ H ₄	64.19	64.42	4.38	4.48	3.84	3.85	—	—
Ph	Ph	Cl	Ph	68.08	68.05	4.49	4.59	4.41	4.36	—	—

* R,R' = ortho-C₆H₄-C₆H₄-ortho.

Tableau 5. Analyses des oxazaphosphoranes 7 (ou 8)

R = R'	Y	C%		H%		N%	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Ph	Oph	65.16	64.56	4.22	4.27	4.22	4.18
PhCH ₂	Oph	65.99	66.50	4.63	4.73	4.05	3.71
Ph	Ph	66.76	66.42	4.32	4.30	4.32	3.98
PhCH ₂	Ph	67.55	67.20	4.74	4.65	4.15	4.26

résiduelle est reprise par l'éther et l'oxazine 14, R₁ = OPh, Y = Ph, R = R' = PhCH₂, jaune vif, cristallise; F = 292°C (benzène). Rdt 25%; IR (cm⁻¹) 1736, 1692, 1636. RMN δ 2.20 (s, 3H) 2.52 (s, 3H) 2.70 (q, 4H) 3.45 (q, 4H) 6.5-8 (massif, 35H). (Trouvé C, 75.92; H, 5.44; N, 6.04. Calc. C, 76.31; H, 5.37; N, 6.14%).

Hydrolyse de l'oxazine 14

1 g d'oxazine 14 et 10 cm³ de 4N-HCl sont portés à l'ébullition pendant 3 h. Après refroidissement, on extrait à l'éther. La phase étherée contient le dibenzyl-3,3 méthyl-1 succinimide. La phase aqueuse, neutralisée par Na₂CO₃, donne le composé 10.¹

Phosphoramidate 11

On porte à l'ébullition pendant 2 h une solution de 0.5 g d'oxazaphosphorane 6, R = R' = Ar = Ph, X = Br dans 20 cm³ de

MeOH. 11 précipite après refroidissement et addition de 50 cm³ d'eau. F = 144° (MeOH) Rdt = 55%. IR (CCL₄, ν cm⁻¹) 1704, 1776, 1664. RMN δ 6.18 (s, 1H) 3.16 (s, 3H) 3.05 (s, 3H). (Tr. C, 68.01; H, 4.52; N, 5.30. Calc. C, 68.38; H, 4.96; N, 5.15%).

Dihydropyridines 22

On ajoute lentement, sous atmosphère d'azote, à 0.01 mole d'imide 17 en solution dans le minimum d'éther ou de benzène, 0.02 mole de P(OPh)₂, PhP(OPh)₂ ou Ph₂POPh. Après évaporation du solvant, l'huile obtenue est reprise par la soude qui dissout 18 et 22 (et éventuellement 30). Après acidification, ces composés sont séparés par recristallisation dans l'éthanol (R = R' = Me, (CH₂)₂) dans le benzène (R = PhCH₂, R' = Me), l'acétate d'éthyle (R,R' = (CH₂)₂). Lorsque R = Ph, R' = Me, l'imide 18, insoluble, est éliminée en reprenant l'huile par CHCl₃. Ensuite, 22 et 30 sont séparés par cristallisation dans l'éthanol.

Lactame 29

0.01 mole d'imide 17, R = Ph, R' = Me est traité comme précédemment par 0.01 mole de PhP(OPh)₂. Après évaporation du benzène, l'huile est reprise par CHCl₃ où l'imide 18 est insoluble. CHCl₃ est évaporé; le résidu est repris par l'éther et la solution étherée est extraite à la soude. L'éther abandonne par évaporation PhPO (OPh)₂ et, par acidification de la solution aqueuse, le lactame 29 précipite. F = 178° (deux diastéréoisomères 50:50). Rdt 50%. IR (cm⁻¹) 3210, 2220, 1688 et 1615; RMN: δ 1.80 (s, 3H) et

Tableau 6. Dihydropyridines 22

R	R'	F°C	Rdt	IR (CCL ₄ , cm ⁻¹)			RMN, δ	
Ph	Me	272	45	1630,	2215,	3422	1.83 (s, 3H)	
PhCH ₂	Me	230	50	1638,	2213,	3426	1.70 (s, 3H) 2.80 (s, 2H)	
Me	Me	260	60	1628,	2210,	3420	1.55 (s)	
	(CH ₂) ₄	264	60	1632,	2216,	3424	2.10 (m)	
	(CH ₂) ₅	238	62	1620,	2205,	3420	1.80 (m)	

R	R'	C%		H%		N%		Br%	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Ph	Me	44.32	44.44	2.37	2.51	11.08	11.06	42.21	42.21
PhCH ₂	Me	45.80	45.87	2.79	2.80	10.68	10.57	40.71	40.47
Me	Me	34.07	33.85	2.20	2.05	13.24	13.31	—	—
	(CH ₂) ₄	38.48	38.73	2.62	2.66	12.24	12.28	46.64	46.71
	(CH ₂) ₅	40.33	40.48	3.08	3.13	11.76	11.88	44.81	45.02

Tableau 7. Dihydropyridines 23 et 24

R	R'	F°C	IR (cm ⁻¹)	RMN δ	
23, Ph	Me	156	1620, 2200	1.92 (s, 3H)	3.44 (s, 3H)
23, PhCH ₂	Me	202	1619, 2200	1.71 (s, 3H)	2.54 (s, 3H)
23, Me	Me	210	1616, 2200	1.43 (s, 6H)	3.51 (s, 3H)
23,	(CH ₂) ₄	156	1612, 2200	—	3.51 (s, 3H)
23,	(CH ₂) ₅	163	1600, 2200	—	3.49 (s, 3H)
24,	(CH ₂) ₄	90	1650, 2186	4.05 (s, 3H)	3.05 (s, 3H)
24,	(CH ₂) ₅	98	1632, 2188	4.09 (s, 3H)	3.08 (s, 3H)

Tableau 8. Analyses des dihydropyridines 23 et 24

R	R'	C%		H%		N%		
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
23	Ph	Me	45.80	45.70	2.79	2.94	10.68	10.78
23	PhCH ₂	Me	47.17	47.10	3.19	3.08	10.31	10.32
23	Me	Me	36.25	36.43	2.71	2.64	12.68	12.82
23	(CH ₂) ₄		40.33	39.85	3.08	3.07	11.76	11.70
24	(CH ₂) ₃		42.04	42.00	3.50	3.47	11.32	11.23
24	(CH ₂) ₄		64.86	65.06	6.56	6.48	16.21	16.19
24	(CH ₂) ₃		65.93	65.78	6.95	7.02	15.38	15.30

4.20 (s, 1H) (un diastéréoisomère) δ 1.95 (s, 3H), 4.30 (s, 1H) (deuxième diastéréoisomère) (Tr. C, 53.28; H, 3.21; N, 12.98. Calc. C, 53.16; H, 3.16; N, 13.29%). Le composé 28, non isolé, est observé dans le spectre de RMN du mélange réactionnel brut (solvant acétone D₆). Il disparaît lentement pour donner 29.

Dihydropyridines 23

0.01 mole de 22 est ajouté à 70 cm³ d'une solution de EtONa préparée à partir de 0.01 atome g de Na. On ajoute 0.01 mole de MeI et porte à ébullition pendant 2 h. Après refroidissement, 23 précipite. Il est recristallisé dans EtOH. Rdt = 80%.

Dihydropyridines 24

0.01 mole de 23 est traité par un excès de MeONa dans MeOH, à l'ébullition pendant 1 h; 24 qui précipite par concentration de la solution est recristallisé dans MeOH à 80%. Rdt = 60%.

Oxydation de 22, R,R' = (CH₂)₄

On abandonne à l'air une solution de 3 g de 22, R,R' = (CH₂)₄, dans 100 cm³ de CHCl₃. Le solvant est évaporé et l'alcool 31 cristallise. F = 118–120° (éther). IR ν (cm⁻¹) 1536, 2230, 2238, 3440. ν (CCl₄) 3550 cm⁻¹. RMN δ 1.85 et 3.12 (m, 7H) 4.10 (t, 2H); m/e: M⁺, 361, 359, 357; M⁺-C₃H₆O: 303, 301, 299.

BIBLIOGRAPHIE

¹Partie VIII: D. Leguern, G. Morel et A. Foucaud *Bull. Soc. Chim. Fr.* 252 (1975).

²M. F. Pommeret-Chasle, A. Foucaud et M. Hassairi, *Tetrahedron* 30, 4181 (1974).

³M. F. Chasle-Pommeret, M. Leduc, A. Foucaud, M. Hassairi et E. Marchand, *Ibid.* 29, 1419 (1973).

⁴M. Leduc, M. F. Chasle, A. Foucaud, *Tetrahedron Letters* 1513 (1970).

⁵F. Ramirez, Y. F. Pilot et C. P. Smith, *Tetrahedron* 24, 3735 (1968).

⁶F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6276 (1967).

⁷F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Tetrahedron Letters* 3053 (1966).

⁸F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Tetrahedron* 24 2275 (1968).

⁹F. Ramirez, *Accounts Chem. Res.* 1, 168 (1968).

¹⁰R. Huisgen et J. Wulff, *Tetrahedron Letters* 917 (1967).

¹¹A. J. Speziale et K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2790 (1963).

¹²R. K. Howe, *Ibid.* 93, 3457 (1971).

¹³R. K. Howe et P. A. Berger, *J. Org. Chem.* 39, 3498 (1974).

¹⁴M. F. Chasle et A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 195 (1972).

¹⁵J. Guareschi, *Atti R. Accad. Sci. Torino* 46, 456 (1910); M. Leduc, Thèse Rennes (1971).

¹⁶F. Brody et P. R. Ruby, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds; Pyridine, I* (Edited by A. Weissberger) p. 244. Interscience, New York (1960).

¹⁷U. Eisner et J. Kuthan, *Chem. Rev.* 72, 32 (1972).

¹⁸F. Ramirez, O. P. Madan et C. P. Smith, *Tetrahedron* 22, 567 (1966).