

CYCLO-ADDITION DES DERIVES NITROSES AROMATIQUES AUX CYCLOPENTADIENONES.
DUALITE REACTIONNELLE CHEZ LES DERIVES DIALKYLES EN 2,5.

Jean RIGAUDY*, Jacques BARCELO† et Marie-Hélène VALT-TAPHANEL

Laboratoire de Recherches Organiques de l'ESPCI et de l'Université
Pierre et Marie Curie (UA 476) 10 rue Vauquelin 75231 PARIS Cedex 05, France.

(Received in France 25 November 1985)

Abstract : Condensation of p-nitrosodimethylaniline with 2,5-dialkyl-3,4-diphenyl-cyclopentadienone 1b (R = C₂H₅) and 1c (R = CH₃) leads initially to unstable (Z)-imino-ketones 3 which can react further along two divergent pathways according to the reaction medium.

The first pathway involves an intramolecular cyclization of intermediates 3 to 2-hydroxy-2-alkyl-5-alkylidene-2,5-dihydropyrroles 7, followed by a very easy isomerization into 2-(1 hydroxy-alkyl)-5-alkyl-pyrroles 12. This pathway, which predominates in refluxing aromatic hydrocarbons, provides mostly transformation products of alcohols 12 : 2-vinylpyrrole 10 with 1b and nitrene 13 with 1c.

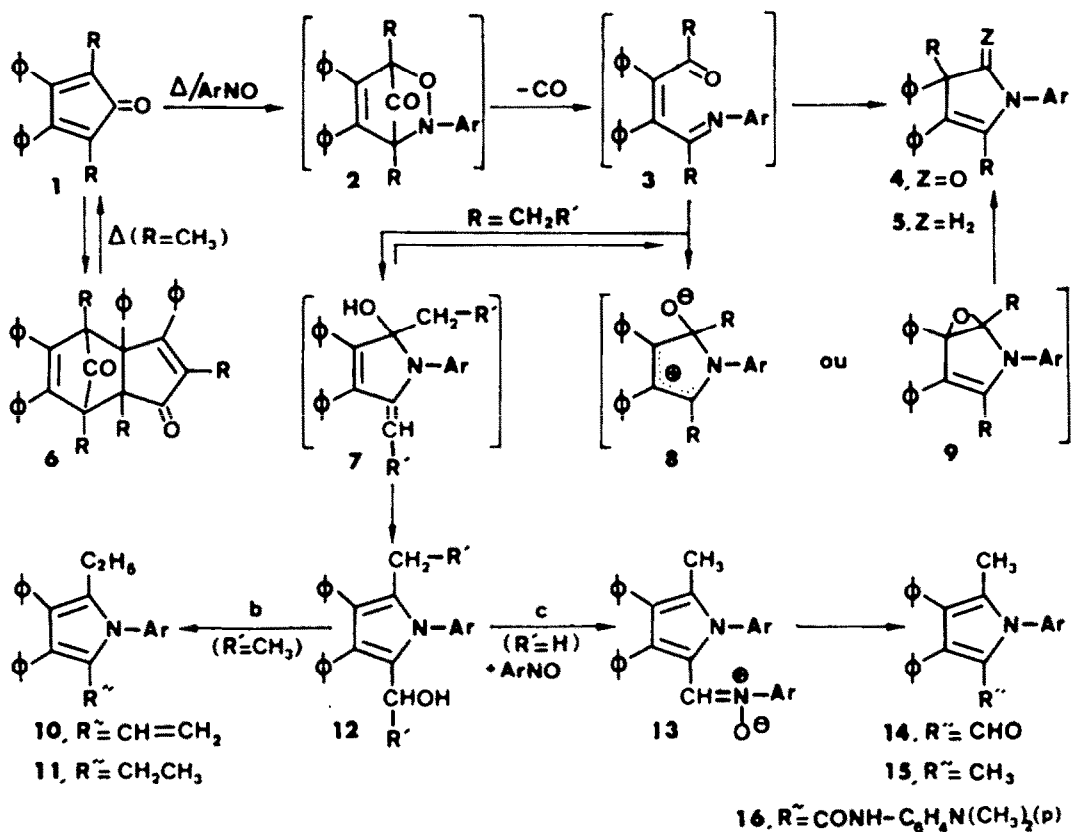
The second pathway which takes place in refluxing dry pyridine is a thermal rearrangement of imino-ketones 3 into 3,5-dialkyl-3,4-diphenyl-Δ-4,5-pyrroline-2-ones, 4b,c, analogous to the one occurring in tetra-aryl series. Δ-4,5 pyrroline-2-ones 4b,c are reduced by LiAlH₄ into Δ-2 pyrrolines 5b,c.

La condensation des dérivés nitrosés aromatiques, nitrosobenzène ou p-nitrosodiméthylaniline, sur les cyclopentadiénones polyaryllées telles que 1a aboutit ainsi qu'on l'a antérieurement montré aux polyaryl Δ-4,5 pyrrolinones-2 N-aryllées du type 4a¹. Cette transformation résulte en fait du réarrangement thermique des imino-cétones 3, issues des adduits diéniques primaires instables 2 par décarbonylation et scission de la liaison hétéroatomique O-N. L'analogie est par suite étroite avec le réarrangement thermique de l'α,α'-dibenzoylstilbène-(2) en tétraphényl-2,2,3,4 butène-3 olide connu depuis très longtemps² et divers intermédiaires tels que le zwitterion 8 ou plutôt l'époxide 9 formé par cyclo-addition concertée peuvent être envisagés (voir ³). La constatation de l'instabilité des α,α'-diacylstilbènes-(2) comportant des restes acyles aliphatiques⁴ nous a incités à examiner la condensation des dérivés nitrosés aromatiques, en l'occurrence de la p-nitrosodiméthylaniline, sur les diphenyl-3,4 cyclopentadiénones dialkylées en 2,5. Nous avons choisi la diéthyl-2,5 diphenyl-3,4 cyclopentadiénone 1b, stable à l'état de monomère, et la diméthyl-2,5 diphenyl-3,4 cyclopentadiénone 1c qui se forme à chaud par dissociation de son dimère 6c⁵.

CONDENSATION DE LA DIETHYL-2,5 DIPHENYL-3,4 CYCLOPENTADIENONE 1b

Nous avons constaté que la condensation de la p-nitrosodiméthylaniline sur la cyclopentadiénone 1b aboutit à des résultats qui dépendent fortement du solvant dans lequel elle est réalisée.

Ainsi dans les hydrocarbures aromatiques, et plus précisément par chauffage prolongé des deux composés en proportions équimoléculaires au reflux du benzène ou mieux du xylène, la réaction conduit essentiellement au vinyl-pyrrole 10, isolable en rendement élevé par C.C.M. sur silice. A température ambiante la condensation apparaît extrêmement lente et fournit après plusieurs semaines des mélanges complexes desquels 10 n'est isolé qu'en rendements beaucoup plus faibles. La structure du vinyl-pyrrole 10, déduite de ses caractéristiques spectrales, a été confirmée par hydrogénation, par la méthode à la di-imide⁶, qui mène quasi intégralement à un composé symétrique, le pyrrole diéthylé 11.



a. $R = C_6H_5$; b. $R = C_2H_5$ (ou $R \equiv CH_3$) ; c. $R = CH_3$ (ou $R \equiv H$)

$Ar = C_6H_4N(CH_3)_2(p)$

$\phi = C_6H_5$

En revanche, si l'on effectue la condensation au reflux de la pyridine, on recueille des mélanges dans lesquels le produit largement majoritaire est la Δ -4,5 pyrrolinone-2, 4b, à côté du vinylpyrrole 10 en faible proportion. De plus une dessiccation soignée de la pyridine sur potasse avant usage a pour conséquence d'accroître encore le rendement en pyrrolinone 4b, le rendant avantageusement préparatif. La pyrrolinone 4b est identifiée par les données spectrales et en particulier par la présence en IR d'une bande carbonyle dans la zone caractéristique des lactames à cinq chaînons. En outre la réduction de 4b par $LiAlH_4$ dans l'éther suit le cours classique et conduit à la Δ -2 pyrroline 5b, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de 4a dont la réduction s'accompagne d'un réarrangement en N-p-diméthylaminophényltétraphényl-2,3,4,5 pyrrole⁷.

La formation du vinyl-pyrrole 10 au cours de ces condensations s'explique très probablement par le comportement de l'imino-cétone-(Z) 3b, issue intermédiairement de l'addition, comportement qui s'apparente étroitement à celui de l' α, α' -dipropionylstilbène-(Z) précédemment rapporté⁴. On conçoit que la forme tautomère énamine de 3b s'additionne spontanément sur le carbonyle voisin en donnant la carbinol-amine cyclique 7b. Celle-ci doit subir ensuite par ionisation une transposition facile en alcool 12b par suite de la stabilisation qu'apporte la formation du noyau pyrrolique. La déshydratation ultérieure de 12b en vinyl-pyrrole 10 est également attendue dans les conditions réactionnelles utilisées. Le retour à la formation de lactame, observé en pyridine, tient vraisemblablement au fait que l'ionisation de 7b qui entraîne sa transposition en 12b est fortement favorisée par la présence de traces d'acide dans les milieux hydrocarbonés. En pyridine, l'absence de traces d'acide interdit ou au moins ralentit considérablement la transposition et l'on retrouve alors majoritairement le même cours réactionnel qu'en série polyarylée.

CONDENSATION DE LA DIMETHYL-2,5 DIPHENYL-3,4 CYCLOPENTADIENONE 1c

Les considérations précédentes permettent de justifier également le résultat plus complexe des condensations de la cyclopentadiénone 1c dans les mêmes conditions réactionnelles. Rappelons tout d'abord que dans ce cas aucune réaction à température ambiante n'est possible puisque le composé de départ est le dimère 6c qui libère 1c par chauffage. Le produit principal qu'on sépare par CCM à l'issue d'un chauffage de 6c et de p.nitrosodiméthylaniline au reflux du xylène, ou même de la pyridine non spécialement desséchée, est la nitrone 13. Le rendement en 13 peut atteindre 80 % lorsqu'on utilise une proportion moléculaire 2/1 de dérivé nitrosé par rapport à la cyclopentadiénone monomère.

La structure de la nitrone 13 qui s'accorde avec les données spectrales a été confirmée par l'hydrolyse en aldéhyde 14 qu'elle subit sous l'action du méthanol chlorhydrique. La réduction de 14 par LiAlH_4 dans l'éther conduit à température ambiante à l'alcool 12c ; toutefois comme dans le cas général des acyl-2 pyrroles⁸ elle peut aller plus loin, jusqu'au pyrrole diméthylé 15, si on l'effectue dans des conditions plus dures, par reflux prolongé dans l'éther. De plus, une transformation classique des nitrones est leur photo-isomérisation en oxaziridines elles-mêmes facilement convertibles en amides⁹. On constate qu'il en va bien ainsi avec 13 qui s'isomérisie rapidement en amide 16 lorsqu'on l'irradie en solution benzénique sous argon à température ambiante.

En vue d'interpréter la formation de 13 on remarque qu'un processus analogue à celui invoqué dans le cas précédent pour justifier l'obtention du vinyl-pyrrole 10, doit aboutir, avec 1c, à l'alcool primaire 12c et le passage à la nitrone 13 pouvait résulter d'une condensation ultérieure du dérivé nitrosé sur 12c, du type de celle utilisée dans la méthode de synthèse des aldéhydes de Kröhnke, laquelle a d'ailleurs été appliquée en série pyrrolique¹⁰. Effectivement en opérant au reflux du benzène avec une proportion moléculaire 1/1 de dérivé nitrosé par rapport à 1c, on peut isoler en faible pourcentage l'alcool 12c, à côté de la nitrone 13. Nous avons vérifié en outre que la condensation directe du dérivé nitrosé sur l'alcool 12c fournit bien la nitrone 13 en rendement élevé ; la séquence de transformations envisagée est donc très probable.

La formation largement majoritaire de nitrone 13 dans toutes les conditions précédentes pouvait s'expliquer par une grande facilité d'isomérisation de la carbinol-amine 7c, provenant de la cyclisation de 3c, en alcool pyrrolique 12c. La même dualité réactionnelle que chez 3b a toutefois pu être mise en évidence. En effectuant la condensation de la p.nitrosodiméthylaniline sur 6c dans de la pyridine, soigneusement desséchée sur LiAlH_4 , avec une proportion moléculaire 1/1 du dérivé nitrosé par rapport à la cyclopentadiénone monomère 1c, on isole par CCM comme produit principal mais en rendement modéré la Δ -4,5 pyrrolinone 4c ; celle-ci peut comme précédemment être réduite par LiAlH_4 en Δ -2 pyrroline 5c. Là encore l'exclusion complète de traces d'acide a sans doute pour effet de supprimer ou de ralentir une isomérisation en dérivé pyrrolique par ailleurs très facile.

Les résultats précédents illustrent l'étroit parallélisme existant entre l'addition des dérivés nitrosés et la photo-oxygénation chez les cyclopentadiénones dialkylées en 2,5⁴. Dans les deux cas l'instabilité des adduits primaires, composés 2 ou endoperoxydes, a pour conséquence la formation d'imino-cétones ou de dicétones de configuration (Z) présentant une forte tendance à évoluer vers leurs tautomères cycliques ; la transposition ultérieure de ceux-ci est particulièrement facilitée par la stabilisation qui en résulte et conduit par suite à des furannes ou à des pyrroles similairement substitués.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 297, les spectres UV sur un spectrophotomètre Cary modèle 15 et les spectres de RMN H sur un spectromètre Varian EM 390, avec le TMS comme référence interne (δ en ppm, $\delta_{\text{TMS}} = 0$). Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe MS 30 AEI sous 70 eV. Les points de fusion ont été déterminés de manière instantanée au banc chauffant de Köfler et sont non corrigés. Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice "Merck GF 254" (plaque 20 x 20 cm, $e = 1$ mm).

Les composés de départ 1b et 6c ont été préparés selon les techniques décrites⁵.

I - CONDENSATIONS DES CYCLOPENTADIENONES 1 SUR LA p-NITROSO DIMETHYLANILINE

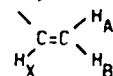
A. Au reflux des hydrocarbures aromatiques

a. Cas de 1b : Obtention du vinyl-pyrrole 10

On chauffe au reflux du xylène (10 cm^3) 0,1 g de 1b et 0,052 g de p.nitrosodiméthylaniline (1 mole par mole de 1b) durant 15 h. Après concentration, le résidu obtenu est résolu par CCM (éluant : cyclohexane-acétate d'éthyle 2-1 + 1 % de diéthylamine). La bande incolore qui élué en tête est extraite à l'éther ; elle fournit par concentration 0,123 g de 10 (Rdt : 90 %).

Dans le benzène la condensation effectuée sur les mêmes quantités nécessite plusieurs jours de reflux pour arriver à son terme et aboutit à des rendements moindres en 10 (~ 65 %).

N-p. Diméthylaminophényl éthyl-2 diphenyl-3,4 vinyl-5 pyrrole 10. Cristaux incolores, $F_{\text{inst}} 159^\circ\text{C}$ (MeOH). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$: C 85,67 H 7,19 N 7,14 ; Tr. C 85,47 H 7,06 N 7,36. Masse : Calc. 392,52 ; $m/e = 392$. UV (Et_2O) λ_{max} nm (log ϵ) : 265 (4,66) ; ép. 295 (4,28). RMN^1H (C_6D_6) : 0,97 (t, 3H, CH_3), 2,41 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2,63 (q, 2H, CH_2), groupe vinyle :

spectre ABX  4,78 (H_B), 4,84 (H_A), 6,73 (H_X) ; $J_{A-X} = 18,3 \text{ Hz}$, $J_{B-X} = 12,3 \text{ Hz}$, $J_{A-B} = 1,8 \text{ Hz}$; 6,3-6,45 (m, 2H, AA' d'un spectre AA'BB', H arom. ortho du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,95-7,59 (m, 12H, H arom.)

b. Cas de 1c : obtention de la nitrone 13 et de l'alcool 12c

Au reflux du xylène : On chauffe au reflux du xylène (10 cm^3) 0,1 g de dimère 6c et 0,116 g de p.nitrosodiméthylaniline (2 moles par mole de 1c) durant 5 h 30. Après concentration, le résidu obtenu est résolu par CCM (éluant : cyclohexane-acétate d'éthyle 2-1 + 1 % de diéthylamine). On sépare une bande jaune orangé intermédiaire correspondant à la nitrone 13 ; son extraction au méthanol fournit 0,120 g de 13 (Rdt : 60 %).

Au reflux du benzène : On chauffe au reflux du benzène (10 cm^3) 0,1 g de dimère 6c et 0,058 g de p.nitrosodiméthylaniline (1 mole par mole de 1c) durant 6 h. La résolution du résidu par CCM effectuée comme ci-dessus montre une bande jaune pâle au-dessus de celle correspondant à 13 ; l'extraction de cette bande à l'oxyde d'isopropyle fournit 0,015 g de 12c (Rdt : 10 %) identique au produit de réduction de 14 (voir ci-dessous).

N-p. Diméthylaminophényl [*N*-oxy *N*-(*p.* diméthylaminophényl)iminométhyl]-2 méthyl-5 diphenyl-3,4 pyrrole 13. Cristaux jaunes, $F_{\text{inst}} 222^\circ\text{C}$ (AcOEt). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}$: C 79,34 H 6,66 N 10,89 ; Tr. : C 79,13 H 6,67 N 11,03. Masse : Calc. 514,64 ; $m/e = 514$. UV (Et_2O) λ_{max} nm (log ϵ) : 266 (4,54) ; 372 (4,11). RMN^1H (C_6D_6) : 2,17 (s, 3H, CH_3), 2,30 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2,42 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,0-6,18 (m, 2H, AA' d'un spectre AA'BB', H arom. ortho d'un $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,33-6,51 (m, 2H, AA' d'un spectre AA'BB', H arom. ortho d'un $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7,0-7,7 (m, 14H, H arom.), 7,73 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}^+$).

B. Au reflux de la pyridine

a. Cas de 1b : Obtention de la pyrrolinone 4b

On chauffe au reflux de pyridine fraîchement distillée sur LiAlH_4 (20 cm^3) et sous atmosphère d'argon 0,2 g de 1b et 0,104 g de p.nitrosodiméthylaniline (1 mole par mole de 1b) durant 7 h 30. Après concentration, le résidu fournit par cristallisation, lavages et recristallisation dans le méthanol un premier jet de 0,114 g de 4b. Après concentration des liqueurs, le résidu est résolu par CCM comme indiqué ci-dessus. On extrait une bande médiane légèrement colorée qui fournit un second jet résineux qu'on recristallise dans le méthanol ; on recueille ainsi 0,105 g de 4b (Rdt total : 77 %).

En suivant le même mode opératoire, mais avec de la pyridine non spécialement desséchée, on sépare au cours de la CCM une bande supérieure incolore qui fournissait 0,042 g de vinyl-pyrrole 10 (Rdt : 15 %) à côté de 54 % de 4b.

N-p. Diméthylaminophényl diéthyl-3,5 diphenyl-3,4 Δ -4,5 pyrrolinone-2, 4b. Cristaux incolores, $F_{\text{inst}} 161^\circ\text{C}$ (EtOH). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$: C 81,91 H 7,37 N 6,82 ; Tr. : C 81,67 H 7,42 N 6,85. Masse : Calc. 410,54 ; $m/e = 410$. IR (huile de vaseline) : 1705 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). UV (Et_2O) λ_{max} nm (log ϵ) : 267 (4,39), ép. 295 (4,10). RMN^1H (CDCl_3) : 0,90 (t, 3H, CH_3), 0,93 (t, 3H, CH_3), 1,8-2,55 (m, 2H, CH_2 de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)}$), 2,43 (q, 2H, CH_2 de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)}$), 2,97 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,67-7,47 (m, 14H, H arom.).

b. Cas de 1c : Obtention de la pyrrolinone 4c.

On chauffe au reflux de la pyridine fraîchement distillée sur LiAlH_4 (10 cm^3) et sous atmosphère d'argon, 0,1 g de dimère 6c et 0,058 g de p.nitrosodiméthylaniline (1 mole par mole de 1c) durant 3 heures. Après concentration, le résidu résineux est traité au noir animal au reflux du benzène. On concentre et résout le résidu par CCM comme indiqué ci-dessus. On isole une bande médiane qui fournit par extraction 0,065 g de 4c (Rdt : 44 %).

L'emploi de pyridine non spécialement desséchée et d'une proportion moléculaire double de p.nitrosodiméthylaniline a conduit essentiellement à la nitrone 13 (Rdt : 79 %).

N-p. Diméthylaminophényl diméthyl-3,5 diphenyl-3,4 Δ -4,5 pyrrolinone-2, 4c. Cristaux incolores, $F_{\text{inst}} 178^\circ\text{C}$ (MeOH). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$: C 81,64 H 6,85 N 7,32 O 4,18 ; Tr. C 81,79

H 7,05 N 7,60 O 4,39. Masse : Calc. 382,48 ; m/e = 382. IR (huile de vaseline) : 1715 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 267 (4,44) ; ép. 290 (4,27). RMN^1H (C_6D_6) : 1,78 (s, 3H, CH_3), 1,81 (s, 3H, CH_3), 2,47 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,4-7,6 (m, 14H, H arom.)

II - REDUCTION DU VINYL-PYRROLE 10 : LE DIETHYLPYRROLE 11

A une suspension de 0,1 g de vinylpyrrole 10 dans 20 cm^3 de chlorure de méthylène et 7 cm^3 de méthanol sec, on ajoute 0,350 g d'azodicarboxylate de potassium, puis sous agitation on additionne goutte à goutte en 40 minutes un mélange acide acétique (1,1 cm^3)-méthanol (9 cm^3). La solution jaune se décolore peu à peu. Après 3 h on lave avec une solution aqueuse de bicarbonate (10 %), puis à l'eau. La solution organique, séchée (MgSO_4) puis concentrée, fournit un résidu qu'on lave au méthanol. On obtient ainsi 0,094 g de pyrrole 11 (Rdt : 94 %).

N-p-Diméthylaminophényl diéthyl-2,5 diphényl-3,4 pyrrole 11. Cristaux incolores, F_{inst} 142°C (MeOH). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2$: C 85,23 H 7,66 N 7,10 ; Tr. : C 85,30 H 7,69 N 7,30. Masse : Calc. 394,54 ; m/e = 394. UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 265 (4,58). RMN^1H (C_6D_6) : 1,0 (t, 6H, 2 CH_3), 2,43 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2,68 (q, 4H, 2 CH_2), 6,31-6,47 (m, 2H, AA' d'un spectre AA'BB', H arom. ortho du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,9-7,58 (m, 12H, H arom.).

III - TRANSFORMATIONS DE LA NITRONE 13

A. Hydrolyse en aldéhyde 14

On laisse reposer à température ambiante durant 2 heures une solution de 0,525 g de nitrone 13 dans 40 cm^3 de méthanol additionnée d'un cm^3 d'HCl concentré ($d = 1,18$). Après dilution à l'eau et neutralisation par une solution aqueuse d'ammoniaque, le précipité formé est extrait à l'acétate d'éthyle. Après concentration et lavages au méthanol, on recueille 0,268 g d'aldéhyde 14 (Rdt : 69 %), qui peut être purifié par CCM.

N-p-Diméthylaminophényl méthyl-5 diphényl-3,4 pyrrolecarbaldéhyde-2, 14. Cristaux jaune très pâle, F_{inst} 228°C (MeOH). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$: C 82,07 H 6,36 N 7,36 ; Tr. : C 82,08 H 6,49 N 7,47. Masse : Calc. 380,47 ; m/e = 380. IR (huile de vaseline) : 1655 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 262 (4,50), 301 (4,27). RMN^1H (C_6D_6) : 1,97 (s, 3H, CH_3), 2,47 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,37-6,53 (m, 2H, AA' d'un spectre AA'BB', H arom. ortho du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,92-7,43 (m, 12H, H arom.), 9,86 (s, 1H, CHO).

B. Photo-isomérisation en amide 16

Une solution de 0,1 g de nitrone 13 dans 40 cm^3 de benzène anhydre est irradiée sous atmosphère d'argon par un arc au mercure haute pression "Philips" SP 500 équipé d'un filtre "Sovirel" VJV3 ($\lambda_{\text{trans}} > 390 \text{ nm}$). Après 10 minutes la photo-isomérisation est terminée. Par concentration et lavages à l'éther, on recueille 0,097 g d'amide 16 (Rdt : 97 %).

N-N'-Bis(*p*-diméthylaminophényl)méthyl-5 diphényl-3,4 pyrrolecarboxamide-2, 16. Cristaux incolores, F_{inst} 245°C (EtOH- C_6H_6 : 3-1). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}$: C 79,34 H 6,66 N 10,89 ; Tr. : C 79,72 H 6,71 N 10,83. Masse : Calc. 514,64 ; m/e = 514. IR (huile de vaseline) : 1640 ($\nu_{\text{C=O}}$) et 3265 cm^{-1} (ν_{NH}). UV (CHCl_3) λ_{max} nm(log ϵ) : 265 (4,57), 312 (4,37). RMN^1H (CDCl_3) : 1,57 (s large, 1H, échangeable à D_2O , NH), 2,03 (s, 3H, CH_3), 2,8 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3,0 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,4-7,4 (m, 18H, H arom.).

IV - REDUCTION DE L'ALDEHYDE DE 14 : L'ALCOOL 12c ET LE DIMETHYLPYRROLE 15.

A une solution de 0,2 g d'aldéhyde 14 dans 50 cm^3 d'éther anhydre on ajoute 0,08 g de LiAlH_4 et agite durant 1 h à température ambiante. Après addition d'éther humide, on dilue et ajoute de l'acétate d'éthyle. Le résidu obtenu par concentration est purifié par CCM sur silice. L'extraction conduit à 0,145 g d'alcool 12c (Rdt : 73 %).

Si l'on effectue la réduction au reflux de l'éther durant 33 h en rajoutant en trois fois 0,15 g de LiAlH_4 , la séparation par CCM après traitement montre deux bandes : une bande supérieure dont l'extraction fournit 0,054 g de pyrrole 15 (Rdt : 58 %) et une bande peu éluee qui conduit à 0,013 g d'alcool 12c (Rdt : 13 %).

N-p-Diméthylaminophényl hydroxyméthyl-2 méthyl-5 diphényl-3,4 pyrrole, 12c. Cristaux incolores, F_{inst} 197°C (MeOH). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$: C 81,64 H 6,85 N 7,32 ; Tr. : C 81,71 H 6,59 N 7,57. Masse : Calc. 382,48 ; m/e = 382. IR (CCl_4) : 3600 cm^{-1} . UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 267 (4,61). RMN^1H (C_6D_6) : 1,02 (t, 1H, échangeable à D_2O , OH), 2,11 (s, 3H, CH_3), 2,45 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4,35 (d, 2H, devenant s après échange à D_2O , $-\text{CH}_2-\text{O}$), 6,32-6,5 (m, 2H, AA' d'un spectre AA'BB', H arom. ortho du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,92-7,65 (m, 12H, H arom.). $J_{\text{CH}_2,\text{OH}} = 6 \text{ Hz}$.

N-p-Diméthylaminophényl diméthyl-2,5 diphényl-3,4 pyrrole 15. Cristaux incolores, F_{inst} 193°C (MeOH). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2$: C 85,20 H 7,15 N 7,65 ; Tr. : C 89,04 H 6,90 N 8,04. Masse : Calc. 366,48 ; m/e = 366. UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 266 (4,59). RMN^1H (C_6D_6) : 2,17 (s, 6H,

2 CH₃), 2,43 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6,3-6,5 (m, 2H, AA' d'un spectre AA'BB', H arom. ortho du N(CH₃)₂), 6,8-7,5 (m, 12H, H arom.).

V - CONDENSATION DE L'ALCOOL 12c AVEC LA p-NITROSODIMETHYLANILINE

On chauffe au reflux de la pyridine (5 cm³) 0,05 g d'alcool 12c et 0,020 g de p-nitrosodiméthylaniline (1 mole par mole de 12c) durant 4 h. Après concentration et séchage, le résidu est cristallisé et lavé plusieurs fois à l'éther. On recueille ainsi 0,038 g de nitroène 13 (Rdt : 67 %), identifié au composé obtenu dans la condensation au § IAb.

VI - REDUCTION DES Δ-4,5 PYRROLINONES-2, 4 : LES Δ-2 PYRROLINES 5

0,05 g de pyrrolinone 4 et 0,1 g de LiAlH₄ dans 10 cm³ d'éther anhydre sont abandonnés sous agitation magnétique à température ambiante pendant 3 h. Après traitement, on purifie par CCM sur silice ; l'extraction de la bande qui élué en tête fournit 0,044 g de 5 (Rdt : 92 %).

N-p-Diméthylaminophényl diéthyl-2,4 diphényl-3,4 Δ-2 pyrroline, 5b. Cristaux incolores, F_{inst} 78°C (Et₂O). Analyse : Calc. pour C₂₈H₃₂N₂ : C 84,80 H 8,13 N 7,06 ; Tr. : C 84,74 H 8,31 N 6,85. Masse : Calc. 396 ; m/e = 396. UV (Et₂O) λ_{max} nm(log ε) : 260 (4,18) ; 310 (4,19). RMN¹H (C₆D₆) : 0,97 (t, 6H, 2CH₃), 1,95 (q, 2H, CH₂ de Et-2), 2,38 (m, 2H, CH₂ de Et-4), 2,53 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3,82 (spectre AB, 2H, H₅ et H'₅), 6,53-7,70 (m, 14H, H arom.). J_{CH₂-CH₃} = 7 Hz. J_{H₅H'₅} = 9 Hz.

N-p-Diméthylaminophényl diméthyl-2,4 diphényl-3,4 Δ-2 pyrroline, 5c. Cristaux incolores, F_{inst} 84°C (hexane). Analyse : Calc. pour C₂₆H₂₈N₂ : C 84,74 H 7,66 N 7,60 ; Tr. : C 84,90 H 7,72 N 7,82. UV (Et₂O) λ_{max} nm(log ε) : 2,61 (4,13) ; 317 (4,24). RMN¹H (C₆D₆) : 1,66 (s, 3H, CH₃-2), 1,92 (s, 3H, CH₃-4), 2,53 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3,7 (spectre AB, 2H, H₅ et H'₅), 6,5-7,66 (m, 14H, H arom.). J_{H₅H'₅} = 11 Hz.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. RIGAUDY, G. CAUQUIS et J. BARANNE-LAFONT, Bull. Soc. chim. Fr., 1969, p. 2756.
- 2 F.R. JAPP et F. KLINGEMANN, J. Chem. Soc., 1890, p. 662.
- 3 D.M. CHIPMAN, S.M.S. CHAUHAN et M.V. GEORGE, J. Org. Chem., 45, 3187 (1980).
- 4 J. RIGAUDY, NGUYEN KIM CUONG, P. DUMINY, J. BARANNE-LAFONT et C. CHASSAGNARD, Article précédent.
- 5 C.F.H. ALLEN et J.A. VAN ALLAN, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5165 (1950).
- 6 voir H.O. HOUSE dans "Modern Synthetic Reactions", W.A. Benjamin Inc., Philippines, 2nd edition 1972, p. 248 et références incluses.
- 7 J. RIGAUDY et J. BARANNE-LAFONT, Bull. Soc. chim. Fr., 1969, p. 2765.
- 8 voir R.A. JONES et G.P. BEAN dans "The Chemistry of Pyrroles", Academic Press, New York, 1977, p. 292.
- 9 G.G. SPENCE, E.C. TAYLOR et O. BUCHARDT, Chem. Rev., 70, 236 (1970).
- 10 A. TREIBS et G. FRITZ, Angew. Chem., 66, 562 (1954).