

OBTENTION D'HETEROCYCLES AZOTES PAR ADDITION INTRAMOLECULAIRE DE RADICAUX AMINES NEUTRES

Jean-Marie Surzur, Lucien Stella et Paul Tordo

Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 126, Faculté des Sciences

(St-Jérôme) - 13-MARSEILLE (13e)

(Received in France 24th June 1970; received in U.K. for publication 29th June 1970)

Les travaux relativement peu nombreux effectués sur les radicaux dialkyl aminés neutres ont conduit à la conclusion qu'ils possédaient une réactivité faible ou nulle aussi bien vis-à-vis des réactions d'arrachement d'hydrogène (1) que des réactions d'addition sur les oléfines (2). Nous montrons dans cette note que la photolyse de la N-propyl pentène-4 yle chloroamine 1 conduit facilement à des pyrrolidines (Tableau I) suivant une réaction d'addition intramoléculaire d'un radical aminé neutre (2 → 4) (figure 1).

La N-chloro amine 1, dans 300 cm³ de solvant maintenu entre 0° et 5°C et parcouru par un courant d'azote, est irradiée par une lampe plongeante Hanau Q 81 jusqu'à obtention d'un test iodométrique négatif. Les produits sont distillés et leurs proportions dans le distillat déterminées par chromatographie en phase vapeur (Tableau I).

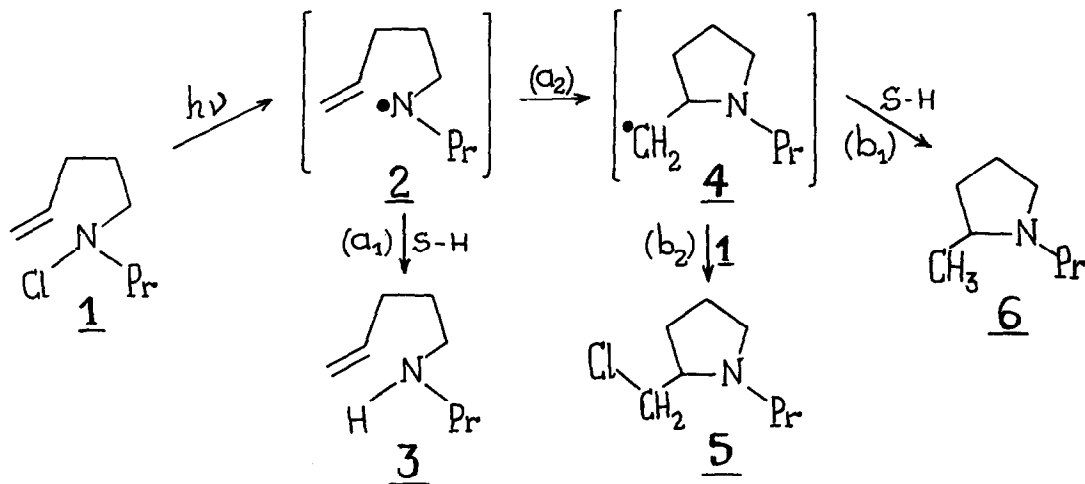


Figure 1

TABLEAU I

	Solvant	Quantité de N-chloroamine et durée d'irradiation		Rendement	Produits (Proportions)		
					<u>3</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
I	AcOH-H ₂ O (50 %)	6 g (0,037 m)	8 H	70 %	0	100	0
II	CH ₃ OH	7 g (0,043 m)	3 H	72 %	13	33	44
III	(CH ₃) ₂ CHOH	9 g (0,055 m)	3 H	62 %	29	10	61

La nature des produits réactionnels est en parfait accord avec l'intervention des radicaux 2 et 4. En particulier l'obtention des composés 6 permet d'écarter l'hypothèse de l'addition préalable d'un atome de chlore envisagée lors de réactions intermoléculaires (2e). La formation exclusive d'un cycle à 5 chaînons 4 par la réaction (a₂) a déjà été observée lorsque les radicaux aminés sont protonés ou complexés (3). L'évolution du radical carboné 4 est liée au pouvoir donneur d'hydrogène du solvant S-H : dans les solvants mauvais donneurs la réaction (b₂) de transfert de chlore conduisant à 5 est exclusive (essai I) ; dans les solvants bons donneurs d'hydrogène la réaction (b₁) conduisant à la pyrrolidine 6 devient prépondérante (essai III). Le pouvoir donneur d'hydrogène des solvants employés se manifeste également dans la réaction (a₁) en régénérant l'amine éthylénique 3 utilisée pour la préparation des N-chloroamines 1 ; toutefois des essais de photolyse de diverses N-chloroamines éthyléniques, actuellement en cours, semblent indiquer qu'il s'agit d'une méthode générale et très douce de synthèse d'hétérocycles azotés. Cette méthode peut ainsi apporter un complément utile d'une part à la réaction d'Hofmann-Löffler-Freytag, d'autre part aux réactions d'addition intramoléculaires en milieu protonant ou oxydo réducteur (3), en particulier lorsque le but final est l'obtention de cycles saturés du type 6 (4).

REFERENCES

- (1)(a) K.M. Johnston, G.H. Williams, H.J. Williams - J. chem. Soc. (C), 1966, 1114.
- (b) W.B. Watkins, R.N. Seelye - Can. J. chem., 1968, 46, 497.
- (c) E.J. Corey, W.R. Hertler - J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 1657.
- (d) R.S. Neale, M.R. Walsh, N.L. Marcus - J. org. Chem., 1965, 30, 3683.
- (2)(a) J.D. Hobson, W.D. Riddell - Chem. Comm., 1968, 1170.
- (b) R.S. Neale, N.L. Marcus et R.G. Schepers - J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3051.
- (c) D. Mackay, W.A. Waters - J. chem. Soc. (C), 1966, 813.
- (d) R.E. Jacobson, K.M. Johnston, G.H. Williams - Chem. and Ind., 1967, 157.
- (e) Y. Ogata, Y. Izawa, M. Tomioka - Tetrahedron, 1967, 23, 1509.
- (3) J.-M. Surzur, L. Stella, P. Tordo - Bull. Soc. chim., 1970, 115.
- (4) K. Heusler - Tetrahedron Letters, 1970, 97.