

TRANSPOSITION THERMIQUE D'AMINO-BICYCLO
(3-2-0) HEPTADIONES : SYNTHESE D'AMINO-3 TROPONES.

par Jacqueline Ficini et Annie Duréault

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse

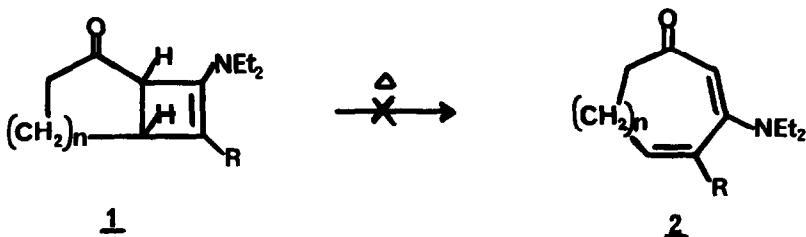
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Université Pierre et Marie Curie

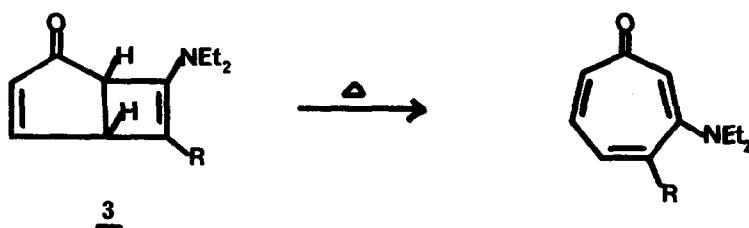
8, rue Cuvier - Paris (5e).

(Received in France 23 December 1977; received in UK for publication 28 January 1977)

Les énamines bicycliques de type 1 sont aisément obtenues par cycloaddition des ynamines, $\text{Et}_2\text{N-C}\equiv\text{C-R}$ avec les cyclénones correspondantes et nous avons montré que ces dérivés thermiquement stables, constituent de précieux intermédiaires de synthèse (1). La grande stabilité thermique des cycloadduits 1 trouve son origine dans la difficulté d'ouverture de ces systèmes bicyclo (3-2-0) hepténiques et (4-2-0) octéniques en cyclodiènes à 7 ou 8 chaînons 2 par un processus disrotatoire violant les règles de sélection (2).



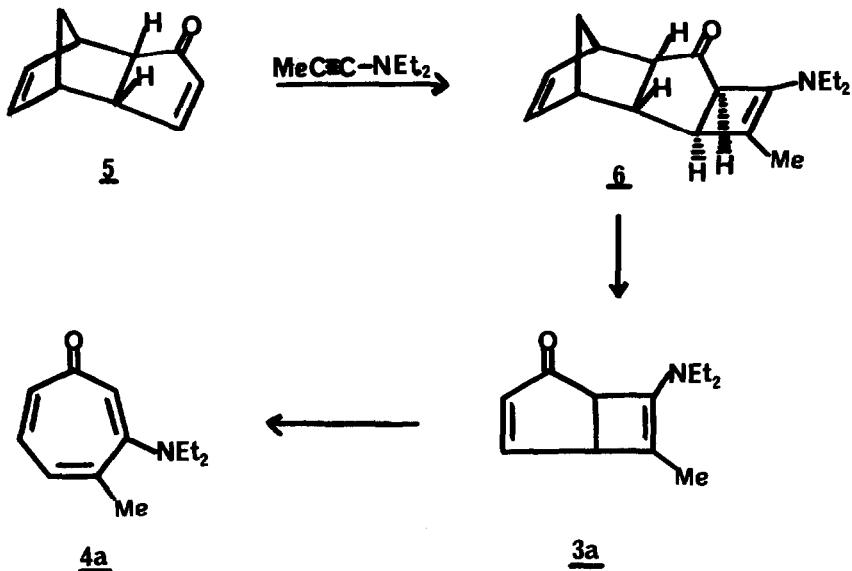
On pouvait penser que les énamines 3, de type bicyclo (3-2-0) heptadiéniques seraient thermiquement moins stables que les énamines 1 puisque de façon générale l'énergie requise par l'ouverture thermique des bicyclo ($n,2-0$) alcènes est diminuée par la présence d'une double liaison capable de se conjuguer avec le diène (3).



De plus, dans notre cas, le caractère aromatique (4) des triènes 4 attendus à partir de 3 devait diminuer encore l'énergie exigée par le processus d'ouverture comme on a pu l'observer à partir d'éthers d'énol d'enchaînement analogue (5).

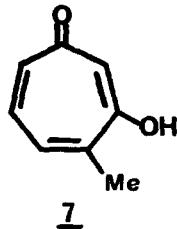
Nous montrons ici, que les bicyclo-énamines de type 3 peuvent effectivement, être précurseurs des amino-3 cycloheptatriènes 4 dérivés peu décrits (6), dont l'appartenance à la famille des tropolones rend la synthèse particulièrement attrayante et utile.

La double liaison conjuguée avec le carbonyle des bicyclo-énamines 3 est formée par réaction de rétro-Diels et Alder selon une méthode de synthèse des cyclopenténones décrite par G. STORK et Coll. (7). Dans notre cas, la température à laquelle s'effectue la réaction de rétro-Diels et Alder par exemple (6 → 3a) est aussi celle où s'opère l'ouverture de la cyclopenténone 3a formée en amino-tropone 4a.

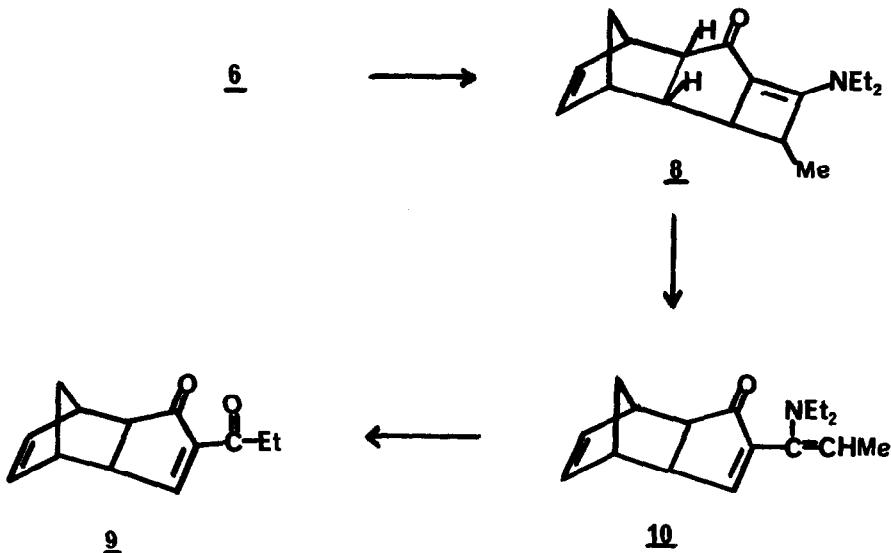


C'est ainsi que le cycloadduit 6 [$E_{0,05}$ 95-100° ; IR (film) : 1725, 1670 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) : 6,1 (m,2H), 1,8 (m,3H), 1 (t,6H)] qui est obtenu selon (8) avec un rendement quantitatif par réaction de la cétone 5 (9) avec 1,4 équivalent de N,N diéthylamino-propyne (CH_3CN , 85°, 5 h), conduit directement par pyrolyse rapide à 400°, sous un vide de 0,2 mm, à l'amino-tropone 4a : [purifié par chromatographie sur colonne Al_2O_3 standard, éluant : hexane/chloroforme : 9/1 ; $E_{0,1}$ 115° ; Rdt 20 % ; IR (film) : 1640 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) : 1,1 (t,6H), 2,25 (s,3H), 3 (q,4H), 6,3 (m,1H), 6,4 à 6,9 (m,3H)].

La N,N diéthylamino-3 méthyl-4 tropone 4a, est hydrolysée quantitativement en milieu acide (solution normale d'acide chlorhydrique, 25° pendant 80 heures), en hydroxy-3 méthyl-4 tropone 7 : [F 150° ; Rdt 20-40 % à partir de la cétone 5 ; IR (nujol) : 1650, 1600 cm^{-1} ; RMN (CD_3SOCD_3) : 2,05 (s,3H), 6,45 (m,1H), 6,6 à 7,3 (m,3H) ; UV : λ_{max} : 255 nm ; ϵ 25 000].



Le succès de la synthèse des amino-tropones 4, par pyrolyse des adduits 6 dépend de la vitesse avec laquelle la pyrolyse est effectuée. En effet, alors que seule est formée l'amino-tropone 4a lorsque cette pyrolyse est conduite rapidement (tube de quartz, 20 cm avec remplissage en quartz) selon (7), apparaît, au contraire, la diénamine 10 (mélange d'isomère E et Z) : [$E_{0,25}$ 122° ; IR (film) : 1710, 1650, 1620 cm^{-1} ; Rdt 80 %] lorsque cette pyrolyse est consuée lentement dans un appareil à distillation. La diénamine 10 est également obtenue directement à partir du N,N diéthylamino propyne et de la cétone 5 par chauffage du mélange réactionnel à 120° (au lieu de 85°), température qui facilite l'isomérisation 6 \longrightarrow 8.



Le diène 10 doit tirer son origine de l'énamino-cétone 8 dans laquelle la double liaison est conjuguée avec le carbone et qui est formée par réarrangement de l'adduit primaire 6. Le système (3-2-0) bicyclique 8 contrairement à 6 peut s'ouvrir

facilement en 10 comme c'est le cas en ce qui concerne les dérivés (4-2-0) bicycliques (10).

Le résultat final de l'intervention de ce nouveau processus est une amino-vinylation et donc une acylation de l'énone tricyclique 5.

L'intérêt de cette réaction d'acylation est illustrée (10 → 9) par la synthèse simple et efficace (solution HCl 10 %, 25°, 13 h) de l'excellent accepteur de Michaël que constitue le dicétone 9 : [E_{0,05} 88° ; Rdt 85 % ; IR (film) : 1710 cm⁻¹ (pic large) ; RMN (CCL₄) : 7,9 (d, 1H), 5,9 (m, 2H)].

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Pour une récente revue, voir : J. FICINI - Tetrahedron - 32, 1449 (1976).
- 2) R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN - Angew. Chem. - 81, 797 (1969).
G.B. GILL - Quart. Rev. - 22, 338 (1968).
- 3) N. TRONG ANH : Les règles de Woodward-Hoffmann - Ediscience, p. 37 (1970) - avec bibliographie.
- 4) H.J. DAUBEN, H.J. RINGOLD - J. Amer. Chem. Soc. - 73, 876 (1951).
W. VON E. DOERING, F.L. DETERT - ibid - 73, 876 (1951).
J.W. COOK, A.R. GIBBS, R.A. RAPHAEL, A.R. SOMERVILLE - J. Chem. Soc. - 503 (1951).
W.N. HUBBARD, C. KATZ, G.B. GUTHRIE Jr., G. WADDINGTON - J. Amer. Chem. Soc. - 74, 4456 (1952).
- 5) W.G. DAUBEN, K. KOCH, S.L. SMITH, O.L. CHAPMAN - J. Amer. Chem. Soc. - 85, 2616 (1963).
Pour un article récent, voir : T. KOBAYASHI, T. HIRAI, J. TSUNETSUGU.
H. HAYASHI, T. NOZOE - Tetrahedron - 31, 1483 (1975), avec bibliographie.
- 6) H. TODA, H. SUGIYAMA, S. SETO - Chem. Pharm. Bull. - 17, 2548 (1969).
- 7) G. STORK, G.L. NELSON, F. ROUESSAC, O. GRINGORE - J. Amer. Chem. Soc. - 93, 3091 (1971).
- 8) J. FICINI, A. KRIEF - Tetrahedron Letters - 1427 (1969) et 1397 (1970).
- 9) K. ALDER, F.H. FLOCK - Chem. Ber. - 87, 1916 (1954)
M. ROSENBLUMM - J. Amer. Chem. Soc. - 79, 3180 (1957).
R.B. WOODWARD, T.J. KATZ - Tetrahedron - 5, 71 (1959).
- 10) J. FICINI, A. EMAN, A.M. TOUZIN - Tetrahedron Letters - 679 (1976).