

SYNTHESES DE CARBODIIMIDES PAR PHOTOADDITION DE NITRENES SUR  
LES ISONITRILES.

Elzbieta KOZŁOWSKA - GRAMSZ<sup>X</sup> et Gérard DESCOTES<sup>XX</sup>

<sup>X</sup>Université de Łódz - Laboratoire de Chimie Organique .  
Narutowicza 90.136 - ŁODZ - Pologne

<sup>XX</sup>Université Claude Bernard - Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon .  
ERA 689 CNRS. 69622 VILLEURBANNE - France.

Abstract : The photochemical addition of nitrenes to isonitriles leads to carbodiimides or/and ureas. The application of this reaction to 1-isocyano sugars offers an approach to the synthesis of glycosylbarbiturates.

Les récents développements sur la synthèse et la réactivité des carbodiimides ont été résumés dans une revue générale<sup>1</sup>, alors que des synthèses originales d'isocyano-1 sucres ont également été présentées<sup>2</sup> et exploitées pour l'obtention d'analogues structuraux de nucléosides et de formamidines<sup>3</sup>.

Cette note a pour objet de confirmer l'intérêt des nitrènes dans la chimie des sucres<sup>4</sup> en utilisant leurs réactions de photoadditions sur les isonitriles en vue d'aboutir à des N-acyl carbodiimides. Une telle addition a été réalisée en présence de ferpentacarbonyle<sup>5</sup> pour conduire à des carbodiimides symétriques ou dissymétriques, alors que les N-acyl carbodiimides n'ont été préparés que par décomposition des N-acylthioureas<sup>6</sup> avec des rendements moyens.

La décomposition photochimique de l'azidoformiate d'éthyle en présence d'isonitrile<sup>1</sup> permet de préparer les diimides<sup>2</sup> ou/et les urées correspondantes<sup>3</sup>. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1.

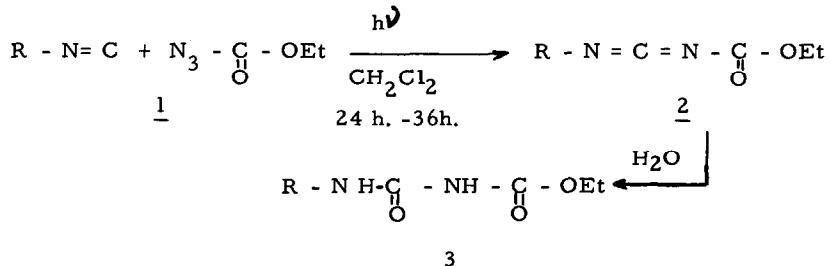
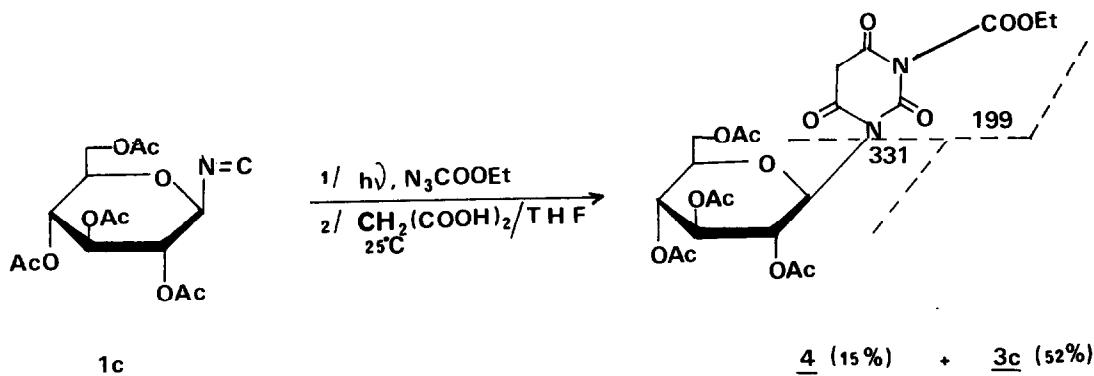


Tableau I

		IR (cm <sup>-1</sup> )	Rdt (%)		Ref.
			2	3	
a	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2170	45	55	6
b	tBu	2165	60	-	6
c		2160	-	75	-

La seule formation de glycosylurée 3c avec l'isocyano-1 sucre 1c laissait suggérer la grande réactivité du carbodiimide intermédiaire 2c qui pouvait être exploitée pour la synthèse de barbiturates avec l'acide malonique <sup>7,8</sup>. Cet essai réalisé avec 1c permet effectivement d'aboutir à un mélange d'urée 3c (52%) <sup>9</sup> et du composé 4 (15%) dont la structure a été précisée par méthodes spectroscopiques (F = 201-205°C ; IR (CDCl<sub>3</sub>) 1760, 1690, 1230 cm<sup>-1</sup> ; <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) : 1,25 (t, 3H), 2,02 et 2,1 (2s, 12H), 3,75 (s, 2H), 4,2 (m, 5H), 5,2 (m, 4H) ; S. M. : 331(M-199) (4%) ; 242(34%), 200(36%), 199(15%), 176(19%), 157(64%), 115(100%), 98(75%), 73(35%).



Cette synthèse, dont la sélectivité n'a pas été explorée, montre à nouveau l'intérêt des nitrènes dans leurs applications en série osidique et les nouvelles approches de N-glycosides de structures très variées à partir des isocyano-1 sucres.

#### BIBLIOGRAPHIE

- M. MIKOŁAJCZYK et P. KIEŁBASINSKI, Tetrahedron, 1981, 37, 233.
- P. BOULLANGER, D. MARMET et G. DESCOTES, Tetrahedron, 1979, 35, 163.
- D. MARMET, P. BOULLANGER et G. DESCOTES, Canad. J. Chem., 1981, 59, 373.
- E. KOZŁOWSKA-GRAMSZ et G. DESCOTES, Tetrah. Lett., 1981, 22, 563.
- T. SAEGUSA, Y. ITO, T. SHIMIZU, J. Org. Chem., 1970, 35, 3995.
- R. NEIDLEN et E. HEUKELBACH, Arch. Pharmazie, 1966, 299, 709.
- A. K. BOSE et S. GARATTI, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 1310.
- G. RESOFSZKI, M. HUHN, P. DVORTSAK et K. KALOY, Lieb. Ann., 1976, 1343.
- L'analyse centésimale est en accord avec celle de la structure proposée.

(Received in France 2 January 1982)