

SYNTHESES DE CARBODIIMIDES PAR PHOTOADDITION DE NITRENES SUR
 LES ISONITRILES.

Elzbieta KOZŁOWSKA-GRAMSZ^x et Gérard DESCOTES^{xx}

^xUniversité de Łódź - Laboratoire de Chimie Organique .
 Narutowicza 90.136 - ŁÓDŹ - Pologne

^{xx}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 générale¹, alors que des synthèses originales d'isocyano-1 sucres ont été également présentées² et exploitées pour l'obtention d'analogues structuraux de nucléosides et de formamidines³.

Cette note a pour objet de confirmer l'intérêt des nitrènes dans la chimie des sucres⁴ 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 ferpentacarbonyl⁵ pour conduire à des carbodiimides symétriques ou dissymétriques, alors que les N-acyl-carbodiimides n'ont été préparés que par décomposition des N-acylthiourées⁶ avec des rendements moyens.

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

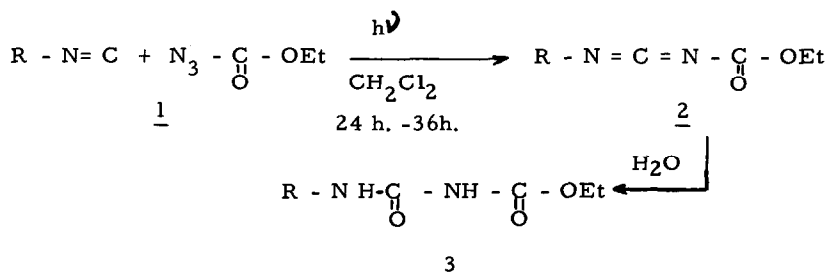
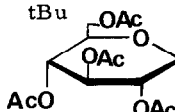
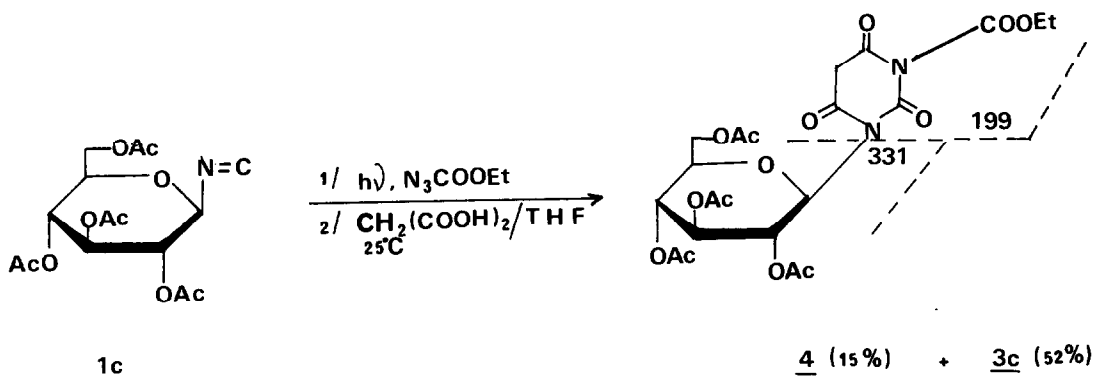


Tableau I

		IR(cm ⁻¹)	Rdt (%)		Ref.
			<u>2</u>	<u>3</u>	
<u>a</u>	C ₆ H ₁₁	2170	45	55	6
<u>b</u>	tBu	2165	60	-	6
<u>c</u>		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 ^{7,8}. Cet essai réalisé avec 1c permet effectivement d'aboutir à un mélange d'urée 3c (52%) ⁹ et du composé 4 (15%) dont la structure a été précisée par méthodes spectroscopiques ($F = 201-205^{\circ}\text{C}$; IR (CDCl₃) 1760, 1690, 1230 cm⁻¹ ; ¹H RMN (CDCl₃) : 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

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

(Received in France 2 January 1982)