

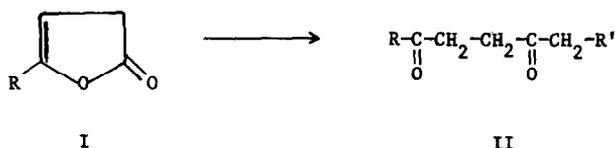
Synthèse de dicétones 1-4 par acylation de lactones d'énols par les ynamines.

Jacqueline Ficini, Jean-Pierre Genêt

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
8, rue Cuvier - Paris (5e)

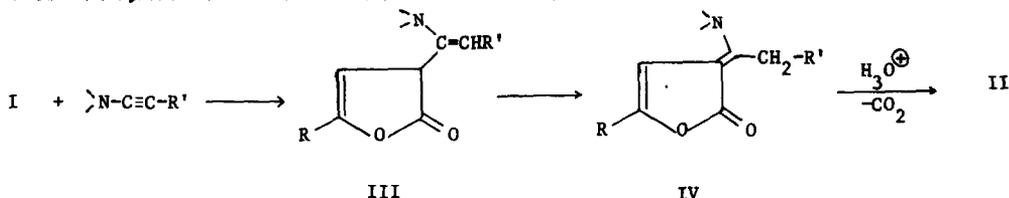
(Received in France 31 March 1971; received in UK for publication 2 April 1971)

La nouvelle méthode décrite ici permet de passer des lactones d'énols dérivés de γ céto-acides I, aux dicétones 1-4 II :



Nous avons pensé en effet que l'attaque des lactones d'énols I par les ynamines, pouvait se porter non pas sur le carbonyle lactonique, comme c'est le cas avec le dimère de cétène (1) ou les lactones d'énol à 6 chaînons (2), mais sur les hydrogènes acides en α de ce carbonyle, pour conduire à un adduit tel que III s'isomérisant en IV ; on sait que les ynamines sont suffisamment basiques pour être protonées par certains dérivés à carbones "acides", comme le nitrile malonique par exemple (3), alors que les éthers d'ynol restent sans action sur le malonate d'éthyle (4).

L'énamine IV devait être un intéressant précurseur des dicétones 1-4 II par hydrolyse et décarboxylation.

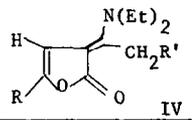
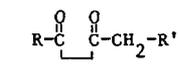


Cette suite de transformation a été réalisée et permet d'accéder par une voie nouvelle aux dicétones 1-4.

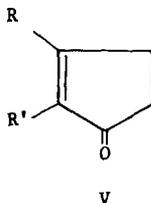
La lactone d'énol I ($R=CH_3$ ou C_6H_5) dissoute dans 5 volumes d'acétonitrile est additionnée goutte à goutte à un équivalent d'ynamine [$R'=H$ (5), CH_3 (5, 6a, 6b) ou C_6H_5 (5,6a)] en solution dans ce même solvant. Lorsque la réaction est exothermique, on laisse le mélange réactionnel quelques heures à la température ordinaire; lorsque la réaction n'est pas exothermique, on porte le mélange réactionnel à l'ébullition de l'acétonitrile jusqu'à disparition de l'ynamine: les énamino-lactones IV sont alors distillées ou cristallisées. (Les ynamines substituées à l'azote par des radicaux aromatiques ne réagissent pas ou mal sur les lactones d'énols à l'exception du N-méthyl N-phényl-amino acétylène: $HC\equiv C-N(C_6H_5)(CH_3)$ (5), qui se condense sur la lactone I ($R=C_6H_5$) avec 50 % de rendement, pour conduire à un adduit du type IV ($R=C_6H_5$, $R'=H$, $F=152^\circ$).

Les adduits IV présentent tous en IR l'absorption du carbonyle lactonique abaissée par conjugaison à $1700-1710\text{ cm}^{-1}$. En RMN (7) le méthyle vinylique ($R=CH_3$) donne comme l'angélicolactone un signal à 2 ppm, tandis que le déplacement chimique de l'hydrogène vinylique se place à 5,7 ppm lorsqu'il est cis au méthyle et à 6,4-6,6 ppm lorsqu'il est cis au phényle.

L'hydrolyse des énamino-lactones IV par une solution d'acide chlorhydrique à 10 % (1 à 1,5 équivalent) dans l'acide acétique, 6 heures à l'ébullition, conduit après ouverture du cycle lactonique et décarboxylation aux dicétones correspondantes. L'ensemble de nos résultats est consigné dans le tableau suivant:

 IV	F	Rdt %	 II	Eb ou F	Rdt %
$R=CH_3$, $R'=H$	56°	45 %	$R=CH_3$ $R'=H$ Semi-carbazone F 225° Litt (8)(9)	E_{15} 73°	42 %
$R=CH_3$, $R'=CH_3$	$43^\circ-44^\circ$	60 %	$R=CH_3$ $R'=CH_3$ Semi-carbazone F 231° Litt (10)	$E_{0,05}$ 45°	65 %
$R=CH_3$, $R'=C_6H_5$	69°	30 %	$R=CH_3$ $R'=C_6H_5$ Semi-carbazone F 218°	$E_{0,05}$ 105°	45 %
$R=C_6H_5$, $R'=CH_3$	$86^\circ-88^\circ$	75 %	$R=C_6H_5$ $R'=CH_3$ Semi-carbazone F 229°	$E_{0,1}$ $115-117^\circ$	75 %
$R=C_6H_5$, $R'=C_6H_5$	$127^\circ-128^\circ$	80 %	$R=C_6H_5$ $R'=C_6H_5$ Bis dinitro-2,4 phényl- hydrazone F 246° Litt (11)	F 56°	82 %
			$R=C_6H_5$ $R'=H$ Semi-carbazone F $210-215^\circ$ Litt (9,12)	$E_{0,2}$ $118-120^\circ$	70 %

Ces dicétones peuvent engendrer, en milieu basique, des cyclopenténones du type V (13), c'est ainsi par exemple que les dicétones II ($R=R'=\text{CH}_3$ et $R=R'=\text{C}_6\text{H}_5$) permettent, respectivement, de préparer la diméthyl 2-3 cyclopentène-2 one-1 V : $R=\text{CH}_3$ (E_{16} 75°-76° Litt (13)), et la diphényl 2-3 cyclopentène-2 one-1 V ($R=\text{C}_6\text{H}_5$) (F 94°), dinitro 2-4 phénylhydrazone F 228° Litt (14).



Cette réaction a été également illustrée par la synthèse de la dihydrojasnone et de la cis jasmone qui fait l'objet de l'article suivant (15).

Bibliographie

- 1) J. Ficini, J.P. Genêt - C.R. Acad. Sc. - 270, 650 (1970).
- 2) J. Ficini, J.P. Genêt - Communication à la Société Chimique de France - Septembre 1970 - A paraître.
- 3) M.E. Kuehne, P.J. Sheeran - J. Org. Chem. - 33, 4406 (1968).
- 4) J. Ficini - Bull. Soc. Chim. Fr. - 1367 (1954).
- 5) J. Ficini, C. Barbara - Bull. Soc. Chim. Fr. - 2787 (1965).
- 6) a) H.G. Viehe - Ang. Chem. Int. Ed. Revue d'ensemble - 6, 767 (1967).
b) Le N,N diéthylaminopropyne est commercial : Ets Fluka.
- 7) Varian T 60, 60 Mc - Référence interne TMS.
- 8) L. Knorr - Ber. - 22, 169 (1889).
- 9) T. Kubota, T. Matsuura, Y. Kakuno - Bull. Chem. Soc. Japon - 38, 1191 (1965).
- 10) G.K. Hughes, F. Lions, J.J. Maunsell, T. Wilkinson - J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales - 71, 406 (1938).
T.I. Naryshkina, I.F. Bel Skii - Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. - 570 (1965).
- 11) A.A. Grigorenko, M.I. Shevchuk, A.V. Drombrovskii - Khim. Org. Soedin Fosfora, Akad. Nauk. SSSR, Otd. Obshch. Tekh. Khim. - 11 (1967) - C.A. 59008m (1968). Ces auteurs donnent F 118° pour le point de fusion de cette bis dinitro 2-4 phénylhydrazone.
- 12) E.E. Blaise - C.R. - 158, 710 (1914).
- 13) H. Hundsdiecker - Ber. - 75, 455 (1942).
- 14) W. Borshe, A. Klein - Ber. - 72B, 2082 (1939).
- 15) J. Ficini, J. d'Angelo, J.P. Genêt, J. Noiré - Synthèse de la dihydrojasnone et de la jasmone à partir de l'angélicallactone - Tetrahedron Letters (1971).