

CYCLOADDITIONS DE NITRONES ET D'UNE NITRILIMINE SUR LA DIPHENYLCYCLOPROPENONE

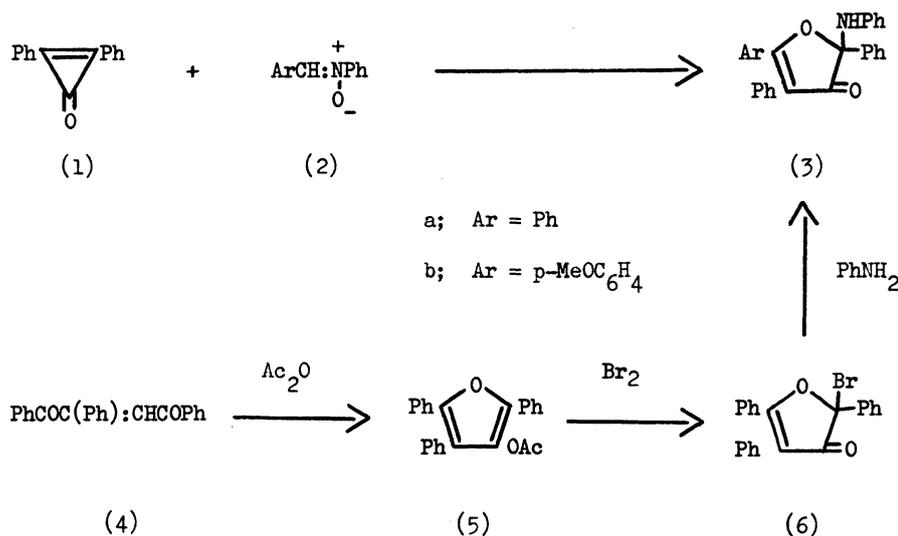
Hiroshi MATSUKUBO et Hiroshi KATO\*

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Shinshu, Asahi, Matsumoto 390

The reaction of diphenylcyclopropenone (1) with C-aryl-N-phenylnitronone gave 2-anilino-5-aryl-2,4-diphenyl-3(2H)-furanone (3) accompanied by an oxygenated by-product. The reaction of (1) with diphenylnitrilimine afforded mesoionic tetraphenylpyridazin-4-one (8).

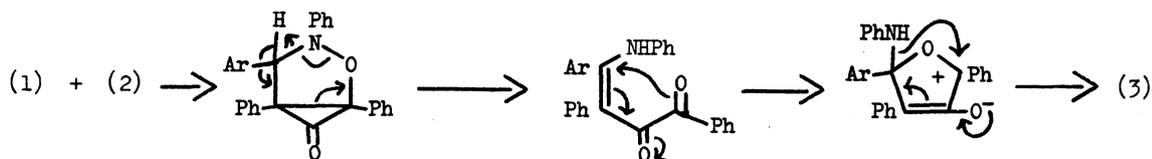
Les modes divers de cycloadditions des dérivés cyclopropénones ont fait l'objets de nombreux travaux.<sup>1)</sup> Il a été montré<sup>2,3)</sup> que les cycloadditions-1,3 des composés méso-ioniques à cinq chaînons sur la diphenylcyclopropénone (1) ont lieu à la double liaison 2-3 résultant aux hétéro-cycles conjuguées à six chaînons. Cependant, nous avons également constaté<sup>2)</sup> que la réaction du benzonitriloxyde sur (1) fournit un produit résultant de l'addition initiale au groupement carbonyle suivie des transpositions. Ces résultats contrastants avec les dipôles-1,3 cycliques et acyclique nous ont conduit à examiner les réactions des autres dipôles-1,3 typiques sur (1), et nous rapportons ici les premiers résultats obtenus avec les C,N-diarylnitrones qui ont les même hétéro-atomes que le nitriloxyde mais avec une double liaison au lieu d'une triple liaison, et avec la diphenylnitrilimine qui est iso-électronique au nitriloxyde.

En faisant réagir la C,N-diphenylnitronone (2a) sur la diphenylcyclopropénone (1) dans le xylène à l'ébullition pendant 36 hr, nous avons obtenu l'anilino-2 triphényl-2,4,5 (2H)-furannone-3 (3a) [31%; F. 186--187°; C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>: Calc. C, 83.35; H, 5.24; N, 3.47%; Tr. C, 83.28; H, 5.38; N, 3.48%; IR (KBr): 3380 (NH) et 1703 cm<sup>-1</sup> (C=O); RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.82--6.65 (m, arom.) et 5.15 (s, NH); SM: m/e 403 (29, M), 311 (10, M - PhNH), 298 (19, M - PhCO), 197 (7, PhCONHPh), 180 (100, PhCNPh), 178 (47, PhCCPh), et 105 (35%, PhCO)] à côté d'un produit secondaire oxygéné [9%; F. 199.5--200°; C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>: Calc. C, 80.17; H, 5.05; N, 3.34%; Tr. C, 79.81; H, 5.08; N, 3.34%; IR (KBr): 1733 et 1262 cm<sup>-1</sup> (COO); RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.85--6.65 (m, arom. et CH); SM: m/e 419 (2, M), 314 (60, M - PhCO), 298 (12, M - PhCOO), 297 (24, M - PhCOOH), 286 (15, M - PhCOOC), 180 (40, PhCNPh), et 105



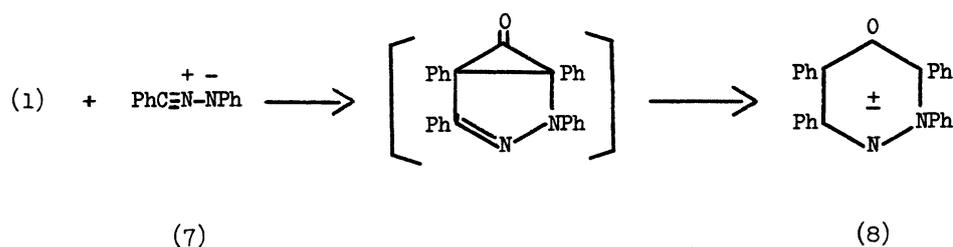
(100%, PhCO)]. La furanone (3a) a été identifiée à un échantillon authentique, préparé selon la méthode générale de Lutz, et al.,<sup>4)</sup> qui consiste à la cyclisation de la triphényl-1,2,4 butène-2 dione-1,4 (4) par l'anhydride acétique en l'acétoxy-3 furane (5) suivie de sa conversion avec le brome en bromofuranone (6) (F. 156--157°; C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br: Calc. C, 67.53; H, 3.86%; Tr. C, 67.66; H, 4.13%), et finalement par l'action de l'aniline sur (6). Le traitement similaire de la C-p-anisyl-N-phénylnitron (2b) avec (1) conduit à l'anisyl-5 furanone correspondante (3b) [28%; F. 254--255°; C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>: Calc. C, 80.34; H, 5.34; N, 3.23%; Tr. C, 80.38; H, 5.39; N, 3.32%; IR (KBr): 3330 (NH) et 1684 cm<sup>-1</sup> (C=O); RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.78--6.70 (m, 19H, arom.), 5.08 (s, 1H, NH, échangeable avec D<sub>2</sub>O), et 3.82 (s, 3H, OMe); SM: m/e 433 (27, M), 341 (8, M - PhNH), 298 (14, M - ArCO), 253 (8, M - PhCNPh), 208 (48, PhCCAr), 180 (100, PhCNPh), 135 (6, ArCO), et 105 (18%, PhCO)] et un produit oxygéné [6%; F. 218.5--219.5°; C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>: Calc. C, 77.48; H, 5.16; N, 3.12%; Tr. 77.30; H, 5.40; N, 3.10%; IR (KBr): 1727 cm<sup>-1</sup> (C=O); RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.80--6.60 (m, 20H, arom. et CH) et 3.70 (s, 3H, OMe); SM: m/e 449 (3, M), 297 (12, M - ArCOOH), 180 (31, PhCNPh), 152 (3, ArCOOH), 135 (100, ArCO), et 105 (41%, PhCO)]. L'attribution du groupement anisyle en position 5 de (3) découle principalement du spectre masse qui montre les pics correspondants aux cations (M - ArCO), PhCCAr, et PhCNPh.

La formation des furanones (3) serait expliquée selon un mécanisme faisant intervenir la cycloaddition de la nitron à la double liaison C=C de (1) suivie de l'ouverture du cycle pour donner la dicétone, puis la cyclisation et la transposition selon le schéma:

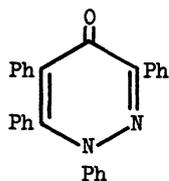


Les analyses élémentaires et les spectres masses des sous-produits oxygénés montrent qu'ils ont gagné un atome d'oxygène par rapport aux produits d'addition. Sous l'action de la soude caustique dans le méthanol à la température ambiante, ils fournissent l'acide aroïque, l'acide benzoïque, et la benzamide. Les spectres IR et masses suggèrent qu'il s'agit des aroxyloxy triphényl isoxazolines ou oxazolines, mais leurs structures et l'origine d'extra oxygène ne sont pas encore établies.

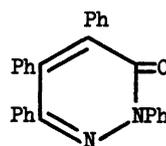
La réaction entre la cyclopropénone (1) et la diphenylnitrilimine, préparée in situ par l'action de la triéthylamine sur l' $\alpha$ -chlorobenzylidènephénylhydrazine,<sup>5)</sup> pendant 10 hr dans le dichlorométhane à la température ambiante fournit un produit d'addition avec un rendement de 63%, F. 314.5—315.5° [ $C_{28}H_{20}N_2O$ : Calc. C, 83.98; H, 5.03; N, 6.99%; Tr. C, 83.91; H, 4.89; N, 6.87%;  $\lambda_{max}$  (EtOH) 364 (log  $\epsilon$  4.01), 268 (4.27), et 247 nm (4.33); IR (KBr): 1586 et 1572  $cm^{-1}$ ; RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.40—7.08 (m, Ph); SM: m/e 400 (100, M), 373 (32, M - HCN?), 372 (27, M - CO), 268 (8,  $Ph_3C_2N - H?$ ), 267 (13,  $Ph_3C_3$ ), 180 (21, PhCNPh), 178 (13, PhCCPh), et 165 (12%,  $(C_6H_4)_2CH$ ], auquel est attribué la structure tétraphényl-2,3,5,6 pyridazinone-4 méso-ionique (8),<sup>6,7)</sup> un produit d'addition de la nitrilimine (7) à la double liaison C=C, suivie du clivage de la liaison C-C:



Les spectres IR et masse indiquent la présence du groupement carbonyle fortement polarisé. De plus, le déplacement hypsochromique d'absorption d'UV avec les solvants polaires [ $\lambda_{max}$  (THF) 388; (HCl/MeOH) 323 nm] est en accord avec la structure méso-ionique.<sup>7,8)</sup> Ce composé est récupéré inchangé par chauffage avec la soude caustique ou l'acide chlorhydrique, la dernière réaction donnant l'hydrochlorate correspondant. Entre les autres structures possibles (9) et (10) avec une fonction carbonyle, le composé (9) est déjà connu,<sup>9)</sup> et l'absence d'absorption carbonyle au-dessus de 1600  $cm^{-1}$  sur le spectre d'IR exclut l'autre structure (10).



(9)



(10)

Les résultats présentés ici montrent donc que les deux dipôles-1,3 s'additionnent initialement à la double liaison C=C de (1) mais les comportements qui se suivent sont tout à fait différents l'un et l'autre. Les travaux sont poursuivis dans notre laboratoire en vue des comportements d'autres dipôles-1,3.

## REFERENCES

\* Adressez les correspondances à cet auteur.

- 1) M. L. Deem, *Synthesis*, 675 (1972); K. T. Potts et J. S. Baum, *Chem. Rev.*, 74, 189 (1974).
- 2) H. Matsukubo et H. Kato, *Chem. Commun.*, 412 (1974).
- 3) K. T. Potts et J. Baum, *Chem. Commun.*, 833 (1973).
- 4) R. E. Lutz et C. E. McGinn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2585 (1942); R. E. Lutz, T. Amacker, S. M. King, et M. H. Shearer, *J. Org. Chem.*, 15, 181 (1950).
- 5) R. Huisgen, H. Seidel, et G. Wallbillich, *Tetrahedron*, 17, 3 (1962).
- 6) T. Yamazaki, M. Nagata, F. Nohara, et S. Urano, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 19, 159 (1971).
- 7) K. Imada, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 22, 1732 (1974).
- 8) P. B. Talukdar et S. K. Sengupta, *J. Indian Chem. Soc.*, 46, 182 (1969); P. B. Talukdar, S. K. Sengupta, et A. K. Datta, *ibid.*, 48, 591 (1971); *Indian J. Chem.*, 9, 179, 1018 (1971); P. B. Talukdar, S. K. Sengupta, A. K. Datta, et A. Chakravorty, *Indian J. Chem.*, 11, 611 (1973).
- 9) V. Sprio et E. Aiello, *Ann. Chim. (Rome)*, 58, 128 (1968).

(Reçu le 6 Mai 1975)