

REINVESTIGATION DE LA SYNTHÈSE DIÉNIQUE
COMME MOYEN D'OBTENTION DES 2H-OXAZINES-1,2.

par Jean Rigaudy, Georges Cauquis* et Joëlle Baranne-Lafont

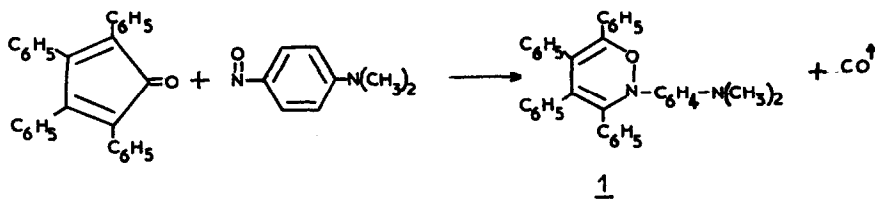
Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure
de Physique et Chimie Industrielles

10, rue Vauquelin, Paris, France

*Laboratoire de Chimie Organique Physique II
du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (Isère)

(Received 17 April 1964)

Les monographies classiques (1) font état de la synthèse d'une
2H-oxazine-1,2, 1, décrite en 1940 par Dilthey et coll. (2) et
basée sur la réaction d'addition diénique suivante :



Le composé F = 212-213° auquel la structure 1 était attribuée se préparait par chauffage au reflux dans la pyridine d'un mélange de tétracyclone et de p.nitrosodiméthylaniline (Rdt = 30%).

Nous avons repris la réaction et tout d'abord constaté que le même composé était obtenu avec un meilleur rendement (93%) lorsqu'on opérait au sein du xylène. Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, le produit F_{inst} 216-217° (au bloc de Maquenne) correspondait bien à la formule brute C₃₆H₃₀N₂O. Toutefois, nous avons effectué un certain nombre d'observations qui nous permettent de rejeter la structure 1 et d'attribuer au composé la structure γ -lactame 2, isomère de la précédente.

Les preuves rassemblées sont les suivantes :

a) Spectres d'absorption

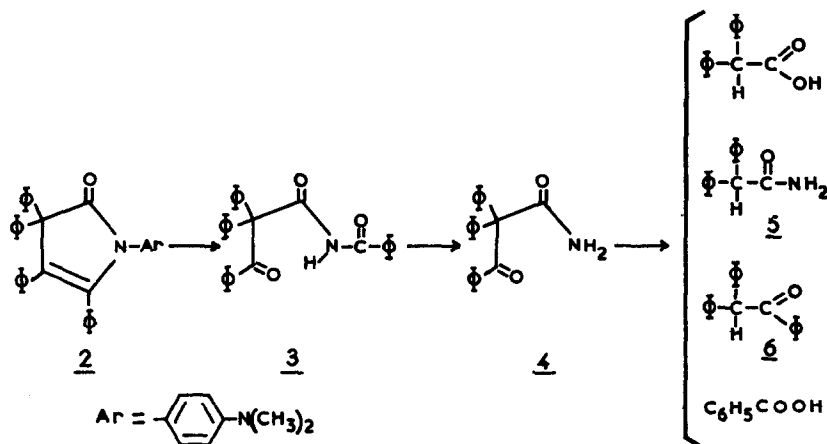
Le spectre infra-rouge du composé d'addition présente à 1705 cm⁻¹ (CHCl₃) ou 1720 cm⁻¹ (huile de vaseline) une bande intense, incompatible avec la structure 1, mais qui s'accorde bien avec la présence du carbonyle inclus dans le cycle γ -lactame insaturé de 2. De même, le spectre ultra-violet dans lequel on ne note pas d'absorption au-delà de 272 m μ ne peut correspondre à un système conjugué du type de celui qui est présent dans 1.

Le spectre R.M.N. (solv. CS₂ ; réf. interne (CH₃)₄Si, $\delta_{T.M.S.} = 0$) ne permet évidemment pas de distinguer entre 1 et 2 ; il révèle 6 protons appartenant au groupe diméthylamino (1 raie, $\delta = 2,79$ p.p.m.) et 24 protons aromatiques ($\delta = 6,28$ à $7,43$ p.p.m.).

b) Dégradation oxydante

L'action de CrO₃ à température ordinaire sur le composé d'addition, en solution dans CH₃CO₂H, provoque une dégradation qui ne peut être expliquée par la structure 1, mais qui s'interprète sur 2 par une coupure oxydante de la double liaison avec clivage simultané du reste aromatique fixé à l'azote. Elle conduit ainsi à un produit de formule C₂₈H₂₁NO₃ (1H mobile), F_{inst} = 172-173°, (Rdt 70%), qui est l'amide secondaire 3. A l'appui de cette constitution on relève en effet dans le spectre infra-rouge (huile de vaseline) de ce produit, une bande NH à 3440 cm⁻¹ et trois

bandes principales C=O situées respectivement à 1763, 1705 et 1652 cm^{-1} ; de plus, le spectre R.M.N. (CDCl_3) traduit la disparition du reste $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et l'on y décèle le proton du groupe NH ($\delta = 2,14$ p.p.m.) qu'accompagne un ensemble de 20 protons aromatiques ($\delta = 7,11$ à $7,86$ p.p.m.).



Enfin, cet amide secondaire s'hydrolyse aisément dans l'éthanol chlorhydrique à l'ébullition pour donner, à côté de benzoate d'éthyle, caractérisé à l'état d'acide benzoïque (Rdt 78%), un nouveau composé, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_2$, $F_{\text{inst}} = 164-165^\circ$, (Rdt 74%), pour lequel la structure 4 a pu être démontrée. En effet, le spectre infra-rouge (huile de vaseline), qui présente deux bandes à 3490 et 3360 cm^{-1} dues au groupe NH_2 et deux bandes dans la région des carbonyles à 1690 et 1665 cm^{-1} (que l'on peut attribuer respectivement aux groupements cétone aromatique et amide associé) est en accord avec la formule benzoyl-2 diphenyl-2,2 acetamide, 4, de même que le spectre R.M.N. (CDCl_3) où l'on trouve à côté du massif dû aux protons aromatiques ($\delta = 7,11$ à $7,79$ p.p.m.) une raie large ($\delta = 6,28$ p.p.m.) correspondant à deux protons liés à un azote. En outre, l'hydrolyse par simple dissolution à froid

dans la potasse méthylique M nous a fourni quatre composés qui résultent des deux possibilités de scission qu'on peut prévoir pour 4. Ces quatre composés sont les suivants : le diphényl-2,2 acétamide, 5, (Rdt 50%), identifié à un échantillon de référence préparé selon (3), la diphénylacétophénone, 6, (Rdt 16%), caractérisée par son point de fusion et ses spectres infra-rouge et R.M.N., et enfin les acides benzoïque (Rdt 53%) et diphénylacétique (Rdt 7%) tous deux caractérisés, après traitement au diazométhane, par chromatographie en phase vapeur de leurs esters méthyliques, comparés à des échantillons authentiques.

L'obtention de produits de dégradation portant deux phényles géminés, tels que 5 et 6, est bien la preuve que la structure 1 doit être abandonnée au profit de 2 pour le composé formé dans l'addition diénique.

c) Relation avec le tétraphényl Δ - $\beta\gamma$ crotolactame, 13.

Ainsi que Klingemann et Laycock (4) l'ont montré, l'analogue de 2 non substitué à l'azote, le lactame insaturé 13, qui est obtenu par action de l'ammoniac sur la tétraphényl Δ - $\beta\gamma$ croto-lactone, 15, peut être réduit par le sodium dans l'alcool isoamylique en un lactame saturé 14.

Lorsqu'on soumet le composé d'addition diénique à une hydrogénation dans les mêmes conditions, on isole en proportions fort différentes deux composés de formule $C_{36}H_{32}N_2O$, $F_{inst} = 223-224^\circ$ (Rdt 50%) et $F_{inst} = 196-197^\circ$ (Rdt 8%), qui sont très probablement les deux lactames saturés N-arylés isomères, 9 et 10. En effet, ils présentent tous les deux dans l'infra-rouge la bande carbonyle caractéristique des γ -lactames à 1690 cm^{-1} et l'oxydation chromique de l'un des deux, l'isomère le plus abondant 9, nous a conduits, par simple coupure du reste arylé, à un lactame non substitué, 14, $F_{inst} = 243-244^\circ$, qui a été identifié par l'épreuve du point de fusion en mélange à celui décrit précédemment par Klingemann et Laycock ($F = 237^\circ$ d'après (4)).

Dans les spectres R.M.N. des lactames saturés N-substitués, on remarquait, en dehors des signaux dus aux protons aromatiques

et à ceux des restes $-N(CH_3)_2$, l'apparition de deux protons tertiaires sous la forme d'un spectre de type AB : pour l'isomère F = 223-224°, $\delta_A = 4,40$ p.p.m., $\delta_B = 5,21$ p.p.m., $J_{AB} = 5,5$ Hz; pour l'isomère F = 196-197°, $\delta_A = 4,23$ p.p.m., $\delta_B = 5,11$ p.p.m., $J_{AB} = 9,5$ Hz.

Bien qu'on ne puisse tirer pour l'instant aucune conclusion définitive de ces valeurs, divers résultats obtenus pour des systèmes analogues (5) conduisent à penser, en admettant que le cycle lactame est sensiblement plan, que la valeur la plus faible de J doit correspondre à l'isomère trans et la valeur la plus élevée à l'isomère cis. C'est pourquoi, nous avons provisoirement admis la structure trans 9 pour l'isomère fondant le plus haut et la structure cis 10 pour l'isomère fondant le plus bas. Il en découle évidemment l'hypothèse d'une structure trans 14 pour le lactame non substitué dont les protons apparaissent aussi sous la forme d'un spectre AB : $\delta_A = 4,54$ p.p.m., $\delta_B = 5,10$ p.p.m., $J_{AB} = 5,5$ Hz.

Interprétation de la réaction.

Ainsi que Dilthey l'avait signalé et que nous l'avons vérifié, le lactame 2, obtenu dans la précédente addition diénique, se forme également par condensation du chlorhydrate de p.aminodiméthylaniline sur le cis-dibenzoylstilbène, 11, à côté d'un produit secondaire considéré comme étant le N-(p.diméthylaminophényl) tétraphénylpyrrole. Ce second mode de formation du lactame 2 est à rapprocher de celui qui conduit au tétraphényl Δ - $\beta\gamma$ croto lactame, 13, par action de l'ammoniac sur le cis-dibenzoylstilbène (4).

Dans cette dernière réaction on isole simultanément la monoimine 12 du cis-dibenzoylstilbène et l'on constate que celle-ci se transpose par chauffage en lactame 13 de même que le cis-dibenzoylstilbène, lui-même, se réarrange en tétraphényl Δ - $\beta\gamma$ croto lactone, 15, (6). La monoimine N-arylée 8 n'a pas été isolée lors de la condensation de l'amine aromatique sur le cis-dibenzoylstilbène, toutefois, il est probable qu'elle doit pouvoir subir sous l'action de la chaleur une transposition du même genre que les précédentes. On peut, par suite, penser qu'elle est un intermédiaire dans la réaction d'addition diénique; le produit primaire 7 de celle-ci subissant concurremment à

la perte de CO une scission de la liaison O-N avec formation transitoire de la monoimine 8 qui se réarrangerait alors sous l'action de la chaleur en lactame 2.

Les spectres R.M.N. sont dus au Dr. J-J.Basselier que nous remercions vivement.

Bibliographie

- (1) Voir par exemple : E.H.RODD, Chemistry of carbon compounds, Vol.IV, p.1467, Elsevier, Amsterdam, (1960).
N.H.CROMWELL, Heterocyclic compounds, Vol.VI, p.550, R.C.Elderfield éditeur, John Wiley and sons, New-York, (1957).
- (2) W.DILTHEY, G.HURTIG et H.PASSING; J.prakt.Chem., 156, p.27, (1940).
- (3) L.HELLERMANN, M.L.COHN et R.E.HOEN; J.Amer.Chem.Soc., 50, p.1725, (1928).
- (4) F.KLINGEMANN et W.F.LAYCOCK; J.Chem.Soc., 59, p.140, (1891).
- (5) H.B.KAGAN, J-J.BASSELIER et J-L.LUCHE; Tetr.Letters, 16, p.941, (1964).
- (6) Hr.ZININ; B., 5, p.1104, (1872).
F.R.JAPP et F.KLINGEMANN; J.Chem.Soc., 57, p.662, (1890).