

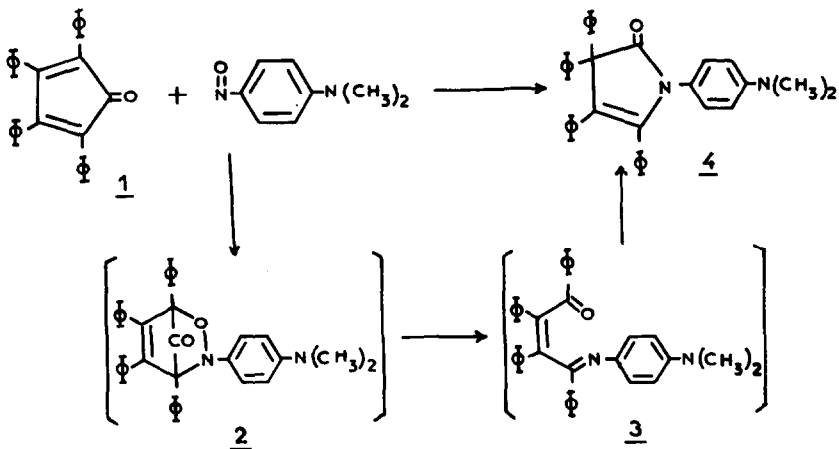
SUR L'ADDITION DIÉNIQUE DES DÉRIVÉS NITROSÉS AROMATIQUES
A LA PHÉNECYCLONE. RECTIFICATION DE LA STRUCTURE
DE LA DERNIÈRE 2H-OXAZINE-1,2 DÉCRITE.

par Jean Rigaudy et Joëlle Baranne-Lafont

Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure
de Physique et Chimie Industrielles
10 rue Vauquelin, Paris, France.

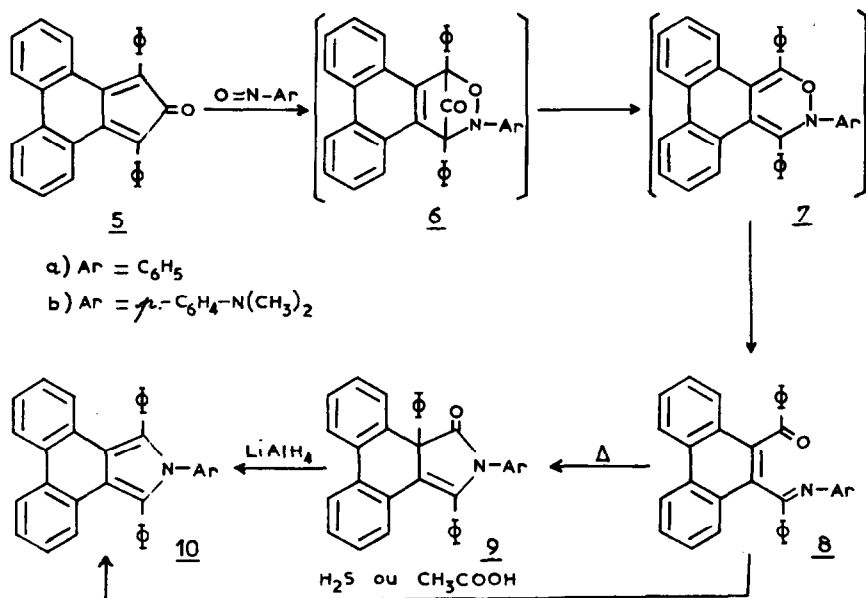
(Received 22 March 1966)

Nous avons montré dans une précédente communication (1)
que la condensation diénique de la p.nitrosodiméthylaniline sur
la tétraphénylcyclopentadiénone (tétracyclone) 1, au reflux
du xylène, conduisait directement au lactame 4.



On pouvait penser que le produit primaire 2 de l'addition subissait, concurremment à la perte de CO, une coupure de la liaison O-N, conduisant ainsi à la cétone-imine N-arylée 3. Cette cétone-imine, instable à la température de la réaction, devait alors se réarranger sous l'action de la chaleur en lactame 4.

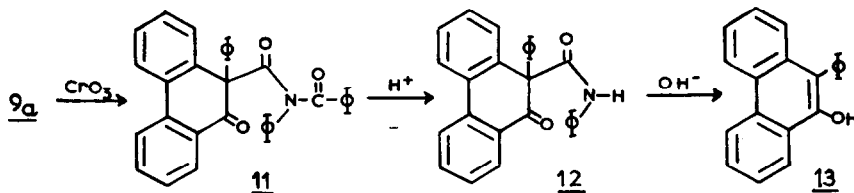
Nous avons pu établir maintenant qu'en dépit des apparences, le processus réactionnel est rigoureusement le même dans la série de la phénécyclone, 5. Dans ce cas, DILTNEY et coll. (2,3) avaient déjà indiqué que la condensation des dérivés nitrosés, nitrosobenzène ou p-nitrosodiméthylaniline, aboutissait principalement aux cétones-imines 8a et 8b. Cette différence avec la série de la tétracyclone doit être attribuée à la plus grande réactivité de la phénécyclone vis à vis des additions diéniques.



En effet, avec cette dernière il est possible d'effectuer les additions à la température ordinaire et l'on doit, par suite, s'arrêter à un stade intermédiaire. En accord avec cette interprétation nous avons constaté que les cétones-imines 8a et 8b lorsqu'on les chauffe vers 240-250° s'isomérisent en donnant naissance à deux nouveaux lactames : 9a, [Ar = -C₆H₅], C₃₄H₂₃ON, F_{inst} = 204-205°, (Rdt = 97%) et 9b, [Ar = p.-C₆H₄-N(CH₃)₂], C₃₆H₂₈ON₂, F_{inst} = 257-258°, (Rdt = 91%).

Démonstration de la structure des lactames 9a et 9b.

L'analogie des spectres U.V. et I.R. de ces composés avec ceux du lactame 4 est en plein accord avec la constitution que nous leur attribuons. De plus, celle-ci a été confirmée dans le cas de 9a par le processus de dégradation déjà appliqué à 4 (1). Ainsi, l'action de CrO₃ dans l'acide acétique à température ambiante sur le composé provenant de l'isomérisation de la cétone-imine 8a conduit par coupure de la double liaison à un nouveau composé C₃₄H₂₃O₃N, F_{inst} = 260-261°, (Rdt = 89%), qui est l'amide secondaire N-arylée 11. A l'appui de cette structure on relève, en effet, en infra-rouge trois bandes à 1678, 1688 et 1708 cm⁻¹ (huile de vaseline) qui peuvent correspondre aux trois fonctions carbonylées différentes de la molécule.



En outre, après hydrolyse acide de ce dérivé d'oxydation on isole, à côté de benzoate d'éthyle, caractérisé sous forme d'acide benzoïque (Rdt = 71%), un second produit nouveau C₂₇H₁₉O₂N, F_{inst} = 199-200°, (Rdt = 72%), qui possède certainement la structure 12 car il s'hydrolyse facilement dans la potasse méthylique M pour

donner du phényl-9 phénanthrol-10, 13, (Rdt = 82%), identifié sous forme de benzoate.

L'obtention au terme de cette dégradation d'un composé à noyau phénanthrénique phénylé en 9 est tout à fait en accord avec la structure γ -lactame 9a et prouve que la cétone-imine 8a a subi, lors de la cyclisation thermique, un réarrangement au cours duquel le phényle porté par le carbone cétonique a migré sur le carbone en α .

Passage des lactames 9a et 9b aux pyrroles 10a et 10b et rectification de la structure de la 2H-oxazine-1,2 décrite par DILTHEY et coll. en série phénanthrénique.

Dans une seconde communication (4) nous avons démontré que la réduction par $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ des lactames du type 4 s'accompagne d'un réarrangement rétropinacologique et aboutit, par suite, aux pyrroles correspondants. On pouvait évidemment s'attendre à une transformation analogue en série phénanthrénique et, de fait, l'action d'un excès de $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ à température ordinaire sur les lactames 9 en solution dans l'éther conduit à deux composés qui sont à considérer comme les pyrroles 10.

La réduction de 9a fournit un composé de formule $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}$, $F_{\text{inst}} = 366-367^\circ$ (bloc d'or), (Rdt = 88%), que nous avons également obtenu selon DILTHEY et coll. (3) en traitant par H_2S la cétone-imine 8a. Ces auteurs, qui indiquaient $F = 351-352^\circ$, lui avaient déjà attribué la structure pyrrolique 10a car ils pouvaient le préparer par réaction très énergique du chlorhydrate d'aniline sur le furanne correspondant : le diphenyl-2,5 biphenylène-3,4 furanne.

En série diméthylaminée, le composé $F_{\text{inst}} 370-371^\circ$ (bloc d'or) qui se forme lorsqu'on réduit le lactame 9b par $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, (Rdt = 82%), correspond d'après nos résultats analytiques à la formule brute $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (% calculés C = 88,49, H = 5,78, N = 5,73; % trouvés C = 88,7, H = 5,9, N = 5,7). Il est identique au produit que l'on obtient quantitativement par action de H_2S sur la cétone-imine 8b maintenue à l'ébullition de la pyridine. On a, par suite, toutes les raisons de penser qu'il s'agit du pyrrole 10b ce que confirme l'étroite analogie de son spectre U.V. avec celui de 10a.

Il apparaît dans ce cas une différence entre nos résultats et ceux qu'avaient précédemment rapportés DILTHEY et ses collaborateurs (2). En effet, ces auteurs avaient effectué de même le traitement de 8b par H_2S mais ils attribuaient au produit qu'ils obtenaient ($F = 351-352^\circ$) la constitution oxazinique 7b en raison sans doute des résultats analytiques qu'ils donnent et qui semblent s'accorder avec cette constitution ($C_{36}H_{28}ON_2$, % calculés C = 85,67, H = 5,60, N = 5,56; % trouvés C = 85,41, H = 5,65, N = 5,63). Devant ce désaccord, nous avons pris soin de confirmer par une détermination directe que le produit auquel aboutit cette réaction ne comporte pas d'oxygène; par suite, il ne peut s'agir d'une oxazine.

D'après DILTHEY et coll., le composé 7b se formait aussi, en rendement moindre (40 à 50%), par ébullition de la cétone-imine 8b dans l'acide acétique. Nous avons reproduit, là encore, leur mode opératoire, mais le produit que nous isolons est le même que celui qui provient de la réduction du lactame 9b, c'est à dire le pyrrole 10b, et nous n'avons jamais trouvé d'autre composé pouvant correspondre à l'oxazine 7b. La transformation partielle de la cétone-imine en pyrrole dans ces conditions n'est pas inattendue; elle résulte très vraisemblablement de l'action réductrice du motif p.phénylène-diamine qui est présent dans la cétone-imine 8b ou qui peut être éventuellement libéré par hydrolyse. Par contre, pour justifier la formation de l'oxazine 7b dans cette réaction, DILTHEY et coll. invoquaient une isomérisation fort improbable de la cétone-imine 8b sous l'action de l'acide acétique et précisaient même que dans l'action de H_2S sur 8b ce réactif agissait comme acide et non comme réducteur. Une telle différence de comportement vis à vis de H_2S entre les cétones-imines 8a et 8b serait vraiment étonnante.

En conclusion, bien que les résultats analytiques des précédents auteurs restent inexplicables, nous pensons que le produit qu'ils avaient en main était en réalité le pyrrole 10b.

Comme nous avons antérieurement montré que l'oxazine décrite par DILTHEY dans l'autre série, celle de la tétracyclone, correspondait en fait au lactame 4 et n'était pas non plus une 2H-oxazi-

ne-1,2, ce type de composé demeure inconnu [voir (5)]. On peut même se demander si un tel enchaînement est susceptible d'exister vu la fragilité très probable de la liaison O-N qu'il renferme.

Bibliographie

- (1) J.RIGAUDY, G.CAUQUIS et J.BARANNE-LAFONT; Tetr.Letters, 24, p.1569, (1964).
- (2) W.DILTHEY et H.PASSING; J.prakt.Chem., 153, p.35, (1939).
- (3) W.DILTHEY, G.HURTIG et H.PASSING; J.prakt.Chem., 156, p.27, (1940).
- (4) J.RIGAUDY et J.BARANNE-LAFONT; Tetr.Letters, 19, p.1375, (1965).
- (5) N.H.CROMWELL; Heterocyclic compounds, Vol.VI, p.550, R.C.Elderfield éditeur, John Wiley and sons, New-York, (1957).