

REACTION DES YNAMINES AVEC LA p. BENZOQUINONE  
ET LA N-PHENYL p. BENZOQUINONE-IMINE

Jacqueline Ficini et Alain Krief

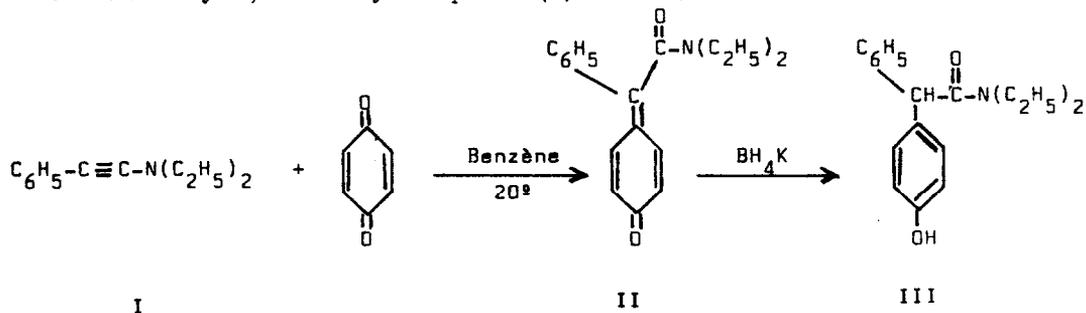
Laboratoire de Chimie Organique CPEM - 8, rue Cuvier - Paris Vème

(Received 11 March 1967)

Dans le cadre de nos recherches sur le comportement des ynamines vis à vis des réactifs électrophiles (1), les systèmes insaturés de type quinonique nous ont paru dignes d'intérêt.

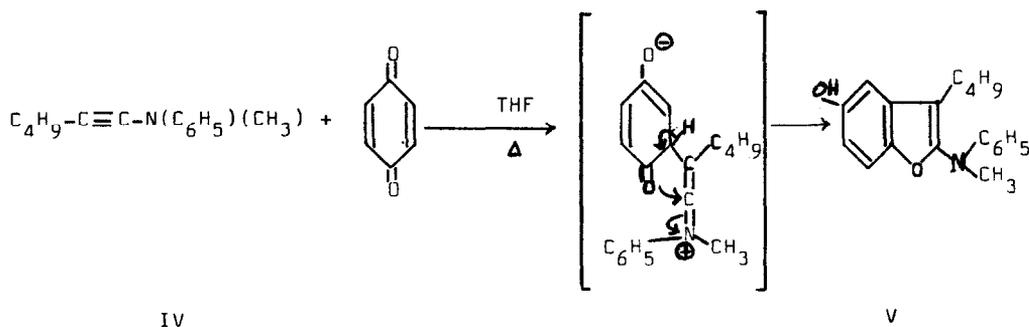
On sait que l'un des représentants des ynamines réagit très facilement sur la triple liaison activée du diester acétylénique : l'acétylène-dicarboxylate de méthyle (1a, 2). Dans le cas de dicétones éthyléniques comme les quinones, l'attaque des ynamines sur la double liaison électrophile (addition 1-4) pouvait être concurrencée par une attaque sur les carbonyles (addition 1-2). Les ynamines en effet, réagissent régulièrement sur le carbonyle des cétones saturées (3) (plus facilement encore que leurs analogues oxygénés les éthers d'ynols (4), mais c'est par cyclo addition 1-4 que le NN diéthylamino-phénylacétylène se condense avec la diphényl-cyclopropène (5).

Nous avons constaté que le N,N-diéthyl-amino-phényl-acétylène (1) réagit exothermiquement avec la p. benzoquinone pour donner par addition 1-2 sur l'une des fonctions carbonyles, une méthylène-quinone (II) avec 44% de rendement :



Cette benzylidène-p. benzoquinone (II)  $\left[ (F = 135^\circ \text{ (point de fusion instantané)}, \text{U. V. } * \lambda_{\text{max}} 350 \text{ m}\mu \text{ } \& 25300 \text{ (EtOH)}, \text{I. R. pic intense à } 1635 \text{ cm}^{-1} \text{ (CCl}_4\text{)}, \text{a été réduite par le borohydrure de K ou le zinc dans l'acide acétique en dérivé phénolique (III) } (F = 181^\circ \text{ (capillaire)}, \text{I. R. } \nu_{\text{O-H}} 3240 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{C=O}} 1630 \text{ cm}^{-1} \text{ (CCl}_4\text{)}, \text{U. V. } \lambda_{\text{max}} 278 \text{ m}\mu \text{ (2910) (éthanol); le spectre de RMN (CDCl}_3\text{) présente en particulier à } 5,1 \text{ ppm un singulet attribuable à l'H en } \alpha \text{ de l'amide, et la surface de ce pic est bien dans le rapport de } 1 \text{ à } 6 \text{ avec celle du triplet centré à } 1,1 \text{ ppm donné par les méthyles du groupe diéthylamino.}]$

Par contre, le N méthyl-N phényl-amino-1 hexyne-1 (IV) moins nucléophile que l'ynamine (I) dialcoylée à l'azote, ne réagit pas spontanément sur la p. benzoquinone. Après 2 heures d'ébullition dans le tétrahydrofurane, il ne reste plus d'ynamine. Une chromatographie sur Kieselghur G permet de séparer, à côté d'importantes quantités de polymères, 13% d'hydroxy-5 amino-2 benzofuranne (V) ( $F = 101^\circ$ ) dérivant d'une addition 1-4 :



Les spectres I. R. et de RMN du benzofuranol (V) sont en accord avec la structure proposée. Dans le cas des énamines d'aldéhydes, l'action de la p. benzoquinone donne en majorité des dihydrobenzofuranols substitués (8, 9).

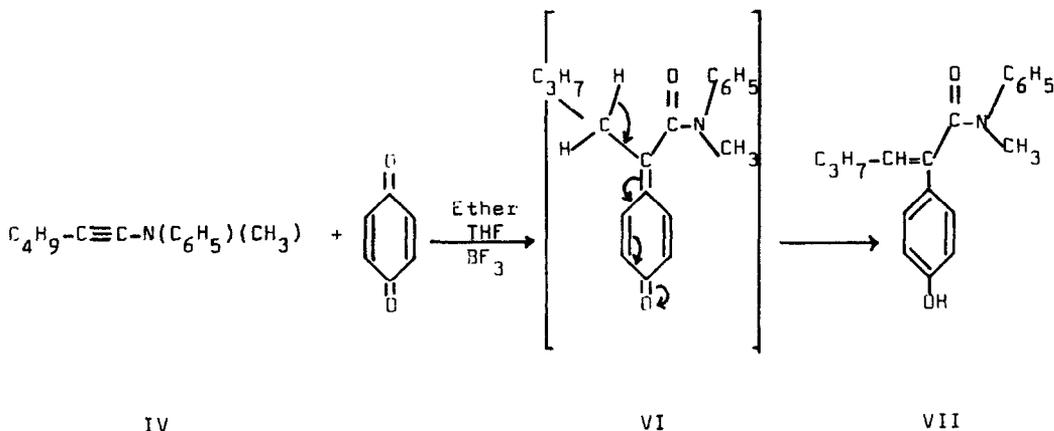
\* Dans le cas de la phenyl-1' benzoyl-1' méthylène-1 cyclohexadiène 2-5 one-4, d'enchaînement voisin, la littérature donne :

$\lambda_{\text{max}} 365 \text{ m}\mu$  (4,45) (EtOH) (Référence 6)  
 $\lambda_{\text{max}} 332 \text{ m}\mu$  (16,650) (Référence 7)

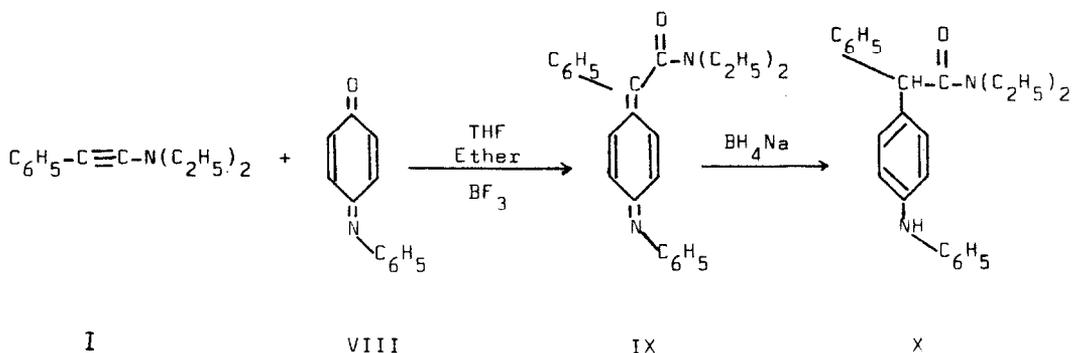
En présence de  $\text{BF}_3$ , la réaction devient alors exothermique et l'on sépare par cristallisation, à côté de très faibles quantités de (V), 40% de l'amide-phénol (VII) [ $F = 169^\circ$  (capillaire), I. R.  $\nu_{\text{O-H}}$  3600, 3300  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C=O}}$  1630  $\text{cm}^{-1}$ , U. V.  $\lambda_{\text{max}}$  262  $\text{m}\mu$  (16 800) (EtOH)]

Le spectre de RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) de ce dérivé est en bon accord avec la formule (VII) avancée. L'hydrogène vinylique donne un triplet centré à 5,5 ppm dont la surface est dans le rapport de 1 à 1 avec celle du pic attribué à l'hydrogène phénolique et de 1 à 3 avec celle du pic donné par le  $\text{CH}_3$  du groupe méthylanilino, à 3,4 ppm. La présence dans ce spectre, d'un seul hydrogène vinylique permet de penser qu'il s'agit d'un seul isomère géométrique.

Ce phénol éthylénique (VII), doit provenir d'une addition 1-2 de l'ynamine, sur le carbonyle de la quinone, suivie de l'aromatisation de la butylidène p. benzoquinone (VI) facilitée par la présence de  $\text{BF}_3$ . Cette aromatisation n'est pas possible dans le cas de (II) :



Enfin, le NN-diéthyl-amino-phényl-acétylène (I) se condense sur la N-phényl-p. benzoquinone-imine en présence de quelques gouttes de  $\text{BF}_3$  pour donner le benzylidène p. benzoquinone anil (IX) avec 65% de rendement.



Le dérivé (IX) correspond à une addition 1-2 de l'ynamine sur le carbonyle de (VIII), à l'exclusion d'une addition sur l'imine. Par réduction avec le borohydrure de Na, on obtient en effet non pas un phénol, mais l'amine aromatique (X)  $F = 140^\circ$  (capillaire), I. R.  $\nu_{\text{N-H}} 3330 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3450 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} 1640 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ); en RMN, l'hydrogène en  $\alpha$  de l'amide est un singulet à 5,1 ppm, et la surface de ce pic est dans le rapport de 1 à 1 avec celle du pic attribué à l'hydrogène de l'amine, et de 1 à 6 avec celle du triplet centré à 1,1 ppm donné par les méthyles du groupe diéthylamino.]

Le benzylidène p. benzoquinone-anil (IX) se présente sous la forme de cristaux rouge-orangés. Leur recristallisation dans le mélange acétate d'éthyle-hexane permet de séparer 2 variétés :  $F = 109^\circ$  et  $131^\circ$ , ayant, comme d'ailleurs tous les composés décrits dans ce travail une analyse élémentaire correcte. Il est vraisemblable que ce sont 2 formes allotropes de l'imine (IX), plutôt que ses isomères syn et anti. En effet, leurs spectres I. R. présentent quelques différences dans le nujol ( $\nu_{\text{C=O}} 1625 \text{ cm}^{-1}$  et  $1620 \text{ cm}^{-1}$ ), mais sont identiques en solution dans  $\text{CCl}_4$  ( $\nu_{\text{C=O}} 1635 \text{ cm}^{-1}$ ) ou dans les solvants de recristallisation (acétate d'éthyle-hexane ( $\nu_{\text{C=O}} 1630 \text{ cm}^{-1}$ )). Le spectre U. V. donne une forte absorption à  $352 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 26.800$  (éthanol).

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - a) J. Ficini, C. Barbara, Bull. Soc. Chim. 871 (1964)  
 b) J. Ficini, C. Barbara, Bull. Soc. Chim. 2787 (1965)  
 c) J. Ficini, C. Barbara, Tetrahedron Letters, 52, 6425 (1966)
- 2 - H.G. Viehe, R. Fucks, M. Reinstein, Angew. Chem. Int. Ed. 3, 581, (1964)
- 3 - R. Fucks, R. Buijle, H.G. Viehe, Angew. Chem. Int. Ed. 5, 585 (1966)

- 4 - a) J.F. Arens, Advances in Organic Chemistry, II, 176 (1960)  
b) H. Vieregge, H.M. Schmidt, H.J.T. Bas, J. Renema, J.F. Arens,  
Rec. Trav. chim. Pays Bas, 85, 929, (1966)
- 5 - M. Franck-Neumann, Tetrahedron Letters, 341 (1966)
- 6 - H.E. Zimmerman, L. Craft. Tetrahedron Letters, 2131 (1964)
- 7 - D. Bryce - Smith, G.I. Fray, A. Gilbert, Ibid, 2137 (1964)
- 8 - K.C. Brannock, R.D. Burpitt, H.E. Davis, H.S. Pridgen, J.G. Thweatt,  
J. Org. Chem. 29 , 2579 (1964)
- 9 - G. Domschke, Chem. Ber. 99, 930 (1966)