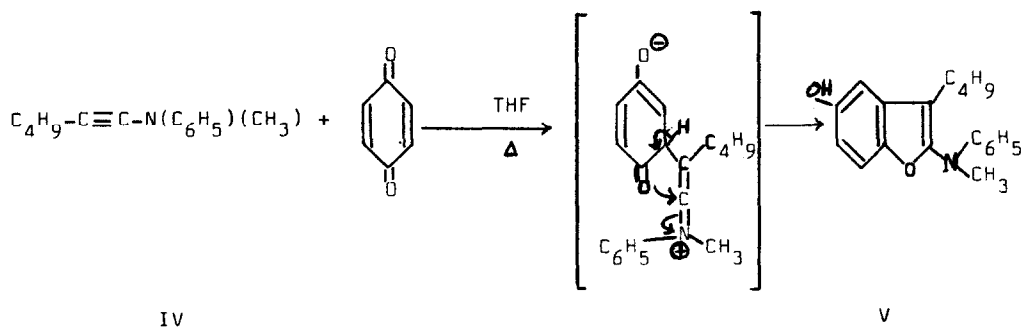


Cette benzylidène-p. benzoquinone (II) $\left[(F = 135^\circ \text{ (point de fusion instantané)}, \text{U. V. } * \lambda_{\text{max}} 350 \text{ m}\mu \text{ } \& 25300 \text{ (EtOH)}, \text{I. R. pic intense à } 1635 \text{ cm}^{-1} \text{ (CCl}_4\text{)}, \text{a été réduite par le borohydrure de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

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°) 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).

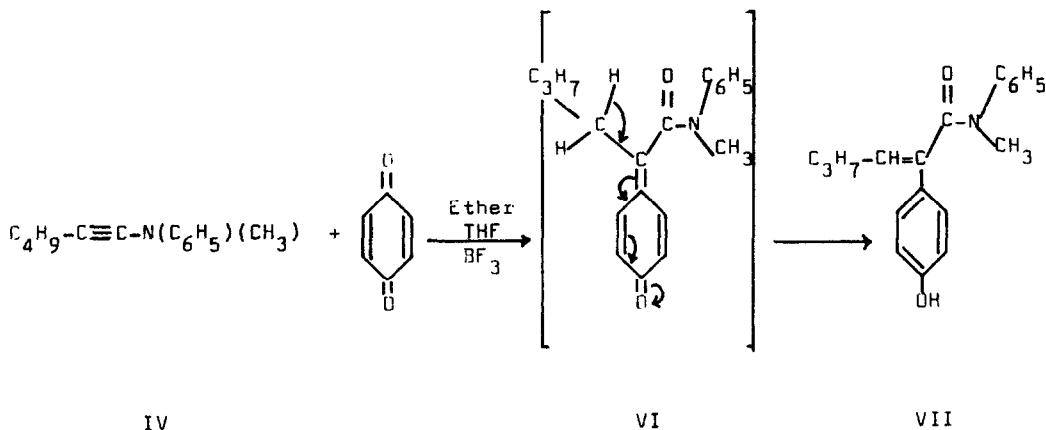
* Dans le cas de la phenyl-1' benzoyl-1' méthylène-1 cyclohexadiène 2-5 one-4, d'enchaînement voisin, la littérature donne :

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

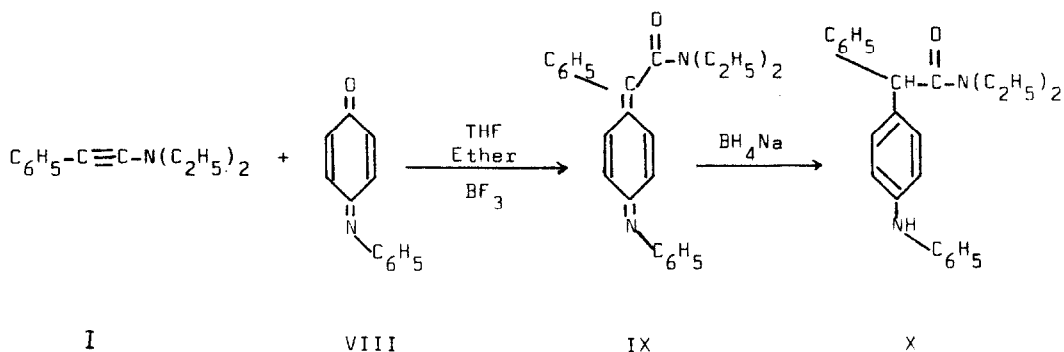
En présence de BF_3 , la réaction devient alors exothermique et l'on sépare par cristallisation, à côté de très faibles quantités de (V), 40% de l'amide-phénol (VII) $\left[F = 169^\circ \right.$ (capillaire), I. R. $\nu_{\text{O-H}}$ 3600, 3300 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ 1630 cm^{-1} , U. V. λ_{max} 262 $\text{m}\mu$ (16 800) (EtOH) $\left. \right]$

Le spectre de RMN (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 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'aromatization de la butylidène p. benzoquinone (VI) facilitée par la présence de 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 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 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}} 1640 \text{ cm}^{-1}$ (CCl_4); en RMN, l'hydrogène en α 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° , 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 cm^{-1}), mais sont identiques en solution dans 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)