

SYNTHÈSE DIÉNIQUE ENTRE L'INDÈNE ET LES COMPOSÉS
CARBONYLES α , β -INSATURÉS

Par Gérard DESCOTES et Armand JULLIEN

(Département de Chimie Organique, Laboratoire de Chimie Organique II
E. S. C. I. L., 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 - 69 - VILLEURBANNE)

(Received in France 28 April 1969; received in UK for publication 21 July 1969)

L'indène comme les composés carbonylés α - β -insaturés (1) peut jouer indifféremment le rôle de diénophile ou de diène dans une synthèse diénique. Avec les aldéhydes α - β -éthyléniques 1 et les méthylènequinones 3, l'indène réagit comme diénophile en conduisant aux composés d'addition 2 et 4 (tableau 1) avec des rendements décroissants lorsque 1 est substitué.

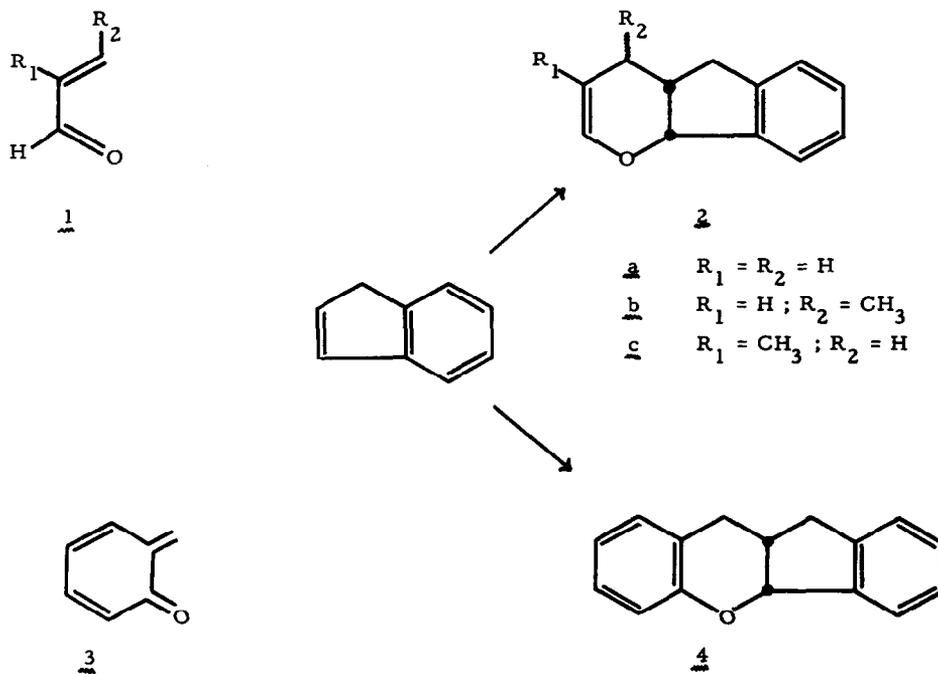


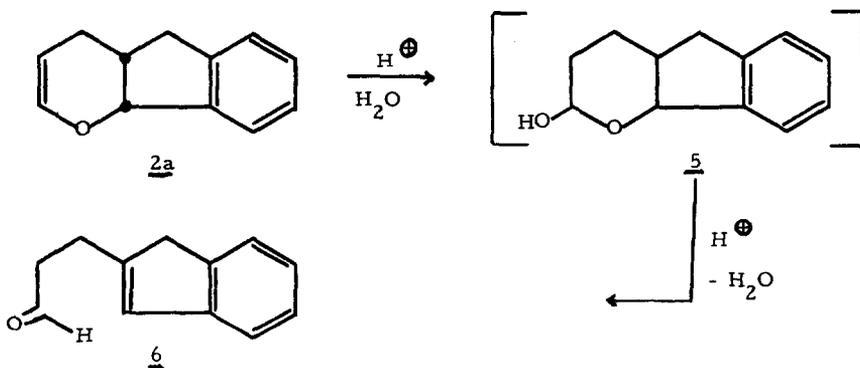
Tableau 1

Diène	[indène]	T°C	Durée (h.)	Rdt % (x)
	[1] ou [3]			
1a R ₁ = R ₂ = H	3	140	10	77
1b R ₁ = H ; R ₂ = CH ₃	1, 3	160	24	44
1c R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = H	1	160	24	13
3 (2)	2	175	4	86

(x) calculés par rapport à 1 ou 3 transformé.

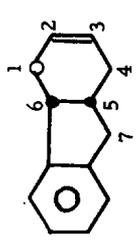
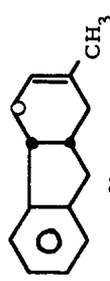
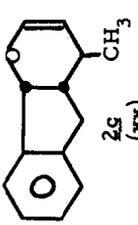
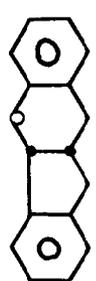
Les structures de 2 et 4 sont aisément démontrées par voie spectrale puisque le proton benzylique est largement déblindé vers 5 ppm et apparait sous forme de doublet avec une constante de couplage voisine de 5 Hz, correspondant à un système de jonction cis (3). Ces données (tableau 2) montrent en particulier, que l'orientation de l'hétéro-atome d'oxygène du diène se réalise à proximité du noyau aromatique de l'indène.

En outre, la double liaison dihydropyrannique de 2a peut s'hydrater en pyranol de type 5 qui subit aisément une deshydratation en aldéhyde insaturé 6 (F = 34° ; semicarbazone F = 167°, alcool-eau) caractérisé par un proton aldéhydique en R. M. N. vers 9,75 ppm et un proton éthylénique vers 6,35 ppm.



Cette synthèse diénique permet donc d'accéder à des systèmes hétéroaromatiques fusionnés dont les applications en synthèse sont actuellement recherchées.

Tableau 2

Adducts (x)	Eb°C/mm Hg	n_D^{25}	δH_2	δH_3	$\delta H_{4,5,7}$	δH_6	δCH_3	$\delta H_{aromatiques}$
 1	136/18	1,5637	6,35 J _{2,3} =6,3	4,48	1,5-2,9	5,08 J _{5,6} =5,0	-	7,12
 2a	114/1,2	1,5540	6,16	-	1,65-3,08	5,0 J _{5,6} =4,9	1,48	7,1
 2b	102/1,2	1,5515	6,28	4,35	1,4-3,4	5,0	1,02	7,1
 4	145/0,4 F = 58°C	-	-	-	2,1-3,3	5,37 J _{5,6} =5,0	-	7,1 6,8

(x) Les analyses élémentaires répondent aux formules proposées. Les spectres R. M. N. sont réalisés dans CCl_4 .

(xx) Les deux isomères sont décelables par C. P. V. (colonne Silicone Rubber SE 30).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. COLONGE et G. DESCOTES
"1,4- cycloaddition reactions"
edited by J. HAMER (Academic Press) , 1967, 217.
- (2) J. BRUGIDOU et H. CHRISTOL
Bull. Soc. chim. , 1966, 1693.
- (3) C. F. HUEBNER, P. STRACHAN et coll.
J. Org. chem. , 32 (4), 1126, 1967.