

COMPORTEMENT DES CHROMANNONE-4, THIOCHROMANNONE-4 ET SELENOCHROMANNONE-4
AU COURS DE LA REACTION DE REDUCTION DE WOLFF-KISHNER-MINLON

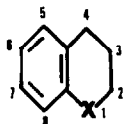
N. Bellinger - D. Cagniant - P. Cagniant

Laboratoire de Chimie Organique-Collège Scientifique Universitaire de METZ-FRANCE

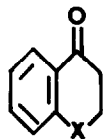
(Received in France 24 November 1970; received in UK for publication 30 November 1970)

Un comportement particulier de la réaction de Wolff-Kishner-Minlon (W.K.M.) a été constaté au cours de la réduction des cétones du type 2.

Au cours d'une étude comparative sur les hétérocycles 1 (1), la préparation du sélénochromanne 1c a été réalisée par réduction selon W.K.M. de la sélénochromannone-4, 2c.



1a



2a

X = O

X = S

X = Se

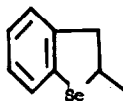
1b

2b

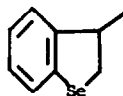
1c

2c

Nous avons mis en évidence, à côté du sélénochromanne 1c attendu, la présence d'un autre constituant, en quantité sensiblement équivalente, auquel nous attribuons ici l'une des structures 3 ;



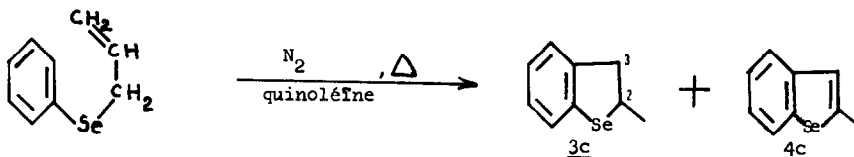
3c



3c'

Les spectres U V et I R, de même que les résultats analytiques, établis sur le liquide rectifié [Eb₁₈ 145,5°] résultant de la réduction selon W.K.M., sont en accord avec la structure 1c attendue.

Par contre, le spectre de R M N montre nettement qu'il s'agit d'un mélange : en effet, indépendamment des signaux correspondants au sélénochromanne 1c^{*}, et d'un massif complexe vers 2 - 3 p.p.m. nous relevons la présence significative d'un doublet à 1,58 p.p.m. (J=7 Hz) et d'un sextuplet centré à 4,08 p.p.m. (J=7 Hz). Les intégrations relatives correspondantes sont de 3H pour le doublet et de 1H pour le multiplet. Ces signaux sont caractéristiques du groupement CH - CH₃ présent dans les structures proposées 3c et 3c'. Un échantillon authentique de dihydro-2,3 méthyl-2 benzo (b) sélénophène 3c a été préparé selon la méthode décrite par Kataev (2) [Chauffage dans la quinoléfine du séléniure d'allyle et de phényle.]



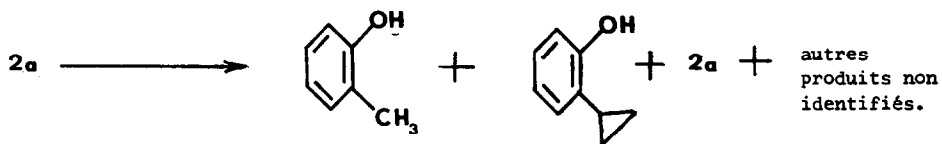
Nos résultats confirment ceux de ces auteurs (2) en ce sens que nous n'avons constaté la formation ni d'orthoallylsélénophénol ni de sélénochromanne. Par contre, nous avons séparé par chromatographie en phase gazeuse, à côté de 3c (60 %), un composé cristallisé (17 % F=60°) que tous les critères analytiques et spectrographiques permettent d'identifier au méthyl-2 benzo (b) sélénophène 4c déjà décrit (F=61° (3)). Le spectre de R M N de 3c [4H aromatiques : massif centré à 7,05 p.p.m. 1H : sextuplet centré à 4,06 p.p.m. 2H : multiplet centré à 3,17 p.p.m. et un doublet centré à 1,54 p.p.m.] correspond en tous points à celui du composé obtenu - à côté de 1c - au cours de la réduction selon W.K.M. de la cétone 2c. Ne disposant pas du spectre de l'hétérocycle 3c' nous réservons toutefois notre conclusion.

Si on soumet 1c aux conditions de la réaction de W.K.M., on observe en R M N, au bout de 1 h $\frac{1}{2}$ de traitement, l'apparition de signaux caractéristiques de la structure 3. Par chauffage à reflux du chromanne 1c en solution dans la quinoléfine, on n'observe aucune modification du produit de départ.

En série sulfurée, par réduction selon W.K.M. de la tertiobutyl-6 thiochromannone-4 de type 2b, Cagniant et coll. (4) ont obtenu uniquement du tertiobutyl-6 thiochromanne de type 1b.

En série oxygénée, parmi les différentes préparations du chromanne 1a décrite dans la bibliographie nous n'avons pas trouvé mention de la réduction selon W.K.M. de la chromannone 2a. Aussi avons-nous réalisé cette réaction qui ne nous a pas conduit au chromanne mais aux résultats inattendus suivants :

* Le spectre de R M N établi sur un échantillon de sélénochromanne pur obtenu par réduction de 2c selon Clemmensen comprend les signaux suivants : 4 H aromatiques 6,9 à 7,2 p.p.m. (m), CH₂ en 2 (2H) 2,71 p.p.m. (m), CH₂ en 3 (2H) 2,06 p.p.m. (m), CH₂ en 4 (2H) 3,00 p.p.m. (m).

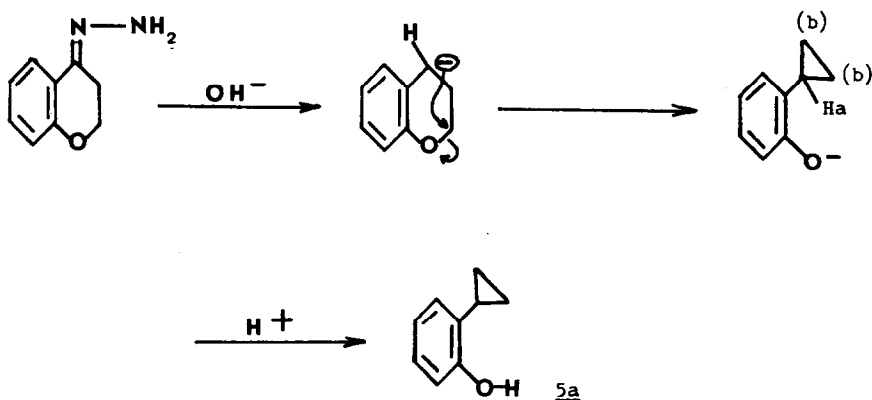


L'analyse chromatographique gazeuse révèle la présence de six constituants dont trois ont pu être identifiés (dans l'ordre d'éluion : pic n° 2 orthocrésol 20 % ; pic n° 5 (hydroxy-2 phényl) cyclopropane 40 % ; pic n° 6 chromanone-4 10 % ; les pics 1,3 et 4 - respectivement 17,8 %, 1,8 % et 10 % n'ont pu encore être identifiés).

La structure de 1'(hydroxy-2 phényl) cyclopropane attribuée au constituant principal résulte essentiellement de ses propriétés analytiques et spectrographiques :

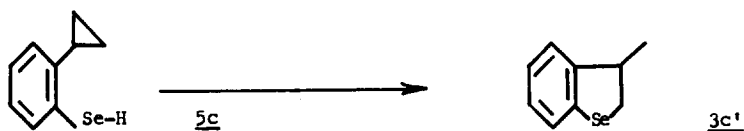
R M N : $[4H]$ aromatiques : 6,82 p.p.m. (m), un singulet à 5,42 p.p.m. $[1H]$ attribué au proton hydroxylique, un quintuplet à 1,77 p.p.m. $[1 Ha]$, un massif à 0,73 p.p.m. $[4 H_b]$

Ce spectre est analogue, au proton hydroxylique près, à celui du phénylcyclopropane (5). On peut envisager la formation du composé 5a, à partir du carbanion résultant de la réaction normale de W.K.M., de la façon suivante :



Le chauffage du chromanne en présence d'hydrure de sodium, soit pur, soit en solution dans la quinoléfine et pendant un temps variable (1 à 15h) n'a conduit qu'à la récupération du chromanne de départ et à des substances polymérisées.

Si on admet la formation intermédiaire d'un composé de type 5 en série sélénée, la cyclisation de 5c conduirait à une structure de type 3c'



Signalons que ce comportement particulier des hétérocycles oxygénés et sélénisés se retrouve dans les séries hétérocycliques 6 et 7



Avec X = O, une réaction de coupure avec formation des naphtols correspondants a déjà été signalée (6). Avec X = Se, nous avons observé la même réaction de régression de cycle au cours de la réduction des cétones correspondantes. Par contre avec X = S, la réaction suit son cours normal (5). De même, dans les séries homologues des hétérocycles dans lesquels la partie cyclénique comporte 7 chaînons, aucune réaction anormale n'a été constatée dans ces conditions.

Tout récemment, et contrairement aux résultats antérieurs (2), Chmutova (7) a isolé à côté de 3c un composé (F = 47-48°) auquel il attribue la structure présumée de 1c.

Cette hypothèse nous semble peu vraisemblable, tous les échantillons de 1c obtenus dans notre étude étant liquides.

REFERENCES

- (1)Thèse 3e cycle de N. Bellinger - Strasbourg 1970 - publication à paraître au Bull.Soc.Chim.
 - (2)E.G. Kataev, G.A. Chmutova, A.A. Musina et A.P. Anatas'eva Zh. Org. Khim., 1967, 3, 597 ; Chem. Abstr., 1967, 67, 1074.
 - (3)L. Christiaens et M. Renon, Bull. Soc. Chim. belges, 1968, 77, 153.
 - (4)P. Cagniant et D. Cagniant, Bull. Soc. Chim. 1966, 3674.
 - (5)Varian High resolution N.M.R. spectra Catalog Vol 2, n° 528.
 - (6)P. Cagniant et Cl. Charaux, Bull. Soc. Chim. 1966, 3249.
 - (7)G.A. Chmutova, Sb Aspir Rab. Kazan Gos. Univ. Khim. Geol. 1967, 70-6 (Russe)
- Edited by Semenov V.G. Izd, Kazan Univ. Kazan USSR ; Chem. Abstr., 1969, 70, 299.