

UNE REACTION INHABITUELLE DES OXIMES DE QUINOXYLYL-2 GLYOXALS

V.V.Titov et L.F.Koshokina

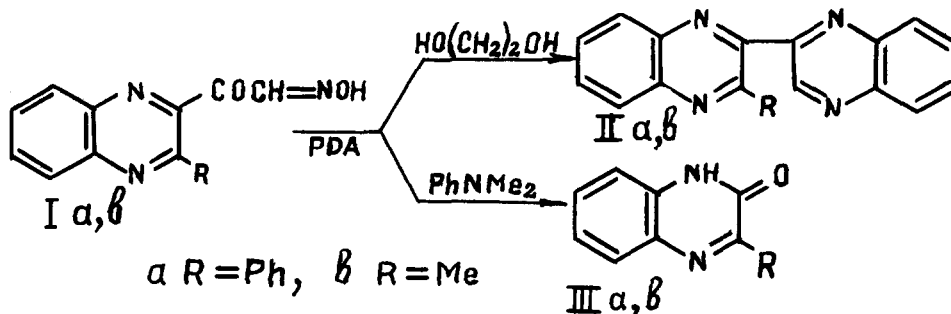
Institut de Recherches d'Intermédiaires Organiques et Colorants, MOSCOU

(U.R.S.S.)

(Received in France 13 February 1973; received in UK for publication 19 February 1973)

En portant la solution de β -oxime de (phényl-3 quinoxalyl-2) glyoxal Ia (1) et d'o-phénylènediamine (PDA) en N,N-diméthylaniline à l'ébullition pendant 1,5 h nous avons obtenu avec un rendement de 61% un composé, qui diffère par son analyse élémentaire de la phényl-3 biquinoxaline-2,2' IIa attendue. Ce composé, F 242-243°, présente une bande carbonylique à 1675cm^{-1} sur son spectre I.R.(nujol) et, sur son spectre de masse, le pic à m/e 222 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$), ce qui est en accord avec la phényl-3 quinoxalone-2 IIIa déjà synthétisée (2).

Par contre, en éthylène-glycol cette réaction se passe normalement en donnant la biquinoxaline IIa.



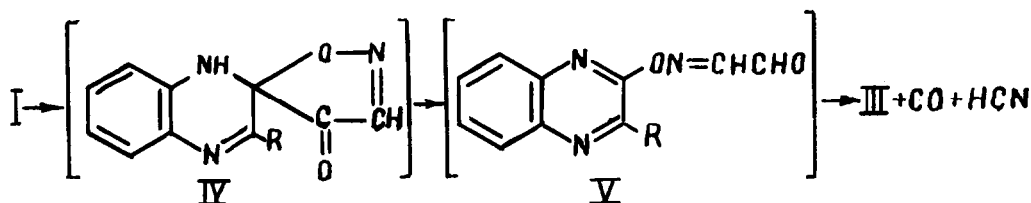
Dans les mêmes conditions la β -oxime de (méthyl-3 quinoxalyl-2) glyoxal Ib se transforme facilement en méthyl-3 quinoxalone-2 IIIb, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, F.243°. Sa structure a été établie par spectrographie U.V. (λ_{max} 275 et 335 nm) (3) et I.R. (ν_{CO} 1670cm^{-1} , nujol) (4) et par sa synthèse indépendante à partir de l'acétylacétate d'éthyle (5). PDA ne joue aucun rôle dans cette réaction,

ce qui était prouvé par obtention de la IIIb (Rdt. 64%) après ébullition de la Ib seule en *N,N*-diméthylaniline sous azote.

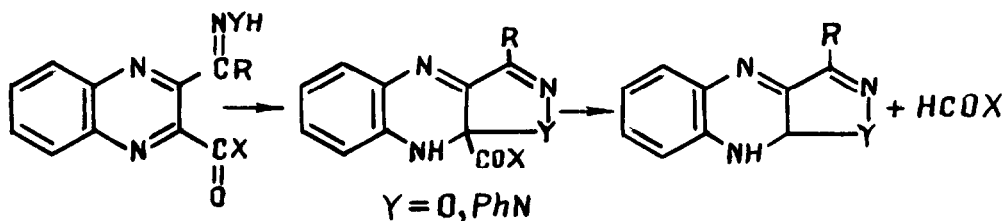
La *N,N*-diméthylaniline peut être remplacée par le nitrobenzène; par contre, nous n'avons pas observé la formation des IIIa,b à partir des Ia,b en éthylène-glycol et en alcool contenant de la pyridine.

Placée dans les mêmes conditions la β -oxime de (diméthyl-3,7 quinoxalyl-2) glyoxal reste intacte.

Ces résultats nous conduisent à supposer que la transformation des oximes de quinoxalyl glyoxals I aux quinoxalones III représente une nouvelle espèce de substitution nucléophile inhabituelle qui peut être envisagée selon le schéma réactionnel représenté ci-dessous:



On peut admettre une attaque du groupement hydroxyaminique de I sur le carbone en 2 suivie par la cyclisation intramoléculaire en spiranne IV qui se transpose rapidement en oxime substituée de glyoxal V. Cette dernière se décompose en donnant la quinoxalone III. Les cas de rupture "non-classique" de la liaison C-C par les agents nucléophiles avaient déjà été signalés par DAHN et al. (6,7), qui ont transformé les oximes et les hydrazones d'acyl-2 quinoxalines substituées en 3 par les fonctions COX (X=OH, NH₂, Ar) en produits tricycliques selon le schéma:



Le caractère intramoléculaire de la transformation des I en III se confirme aussi par le fait, que les rendements de ces dernières ne dépendent pas de la présence d'un agent nucléophile comme pipéridine.

REFERENCES

1. V.V.TITOV et L.P.KOZHOKINA, à paraître.
2. E.GROVENSTEIN, W.POSTMAN, J.M.TAYLOR, J.Org.Chem., 25, 6873 (1960).
3. M.KHAN, A.MOHAMMADY, J.AHMAN, Pak. J.Sci.Ind.Res., 13, 206(1970).
4. J.A.BARLTROP, C.C.RICHARDS, D.M.RUSSELL, G.RYBACK, J.Chem.Soc., 1132(1953).
5. H.DAHN, I.P.LERESCHE, H.P.SCHLUNKE, Helv.Chim.Acta., 49, 26(1966).
6. H.DAHN, H.MOLL, Helv.Chim.Acta., 49, 2426(1966).
7. H.DAHN, J.NUSSBAUM, Helv.Chim.Acta., 52, 1661(1969).