

SUR LE RÉARRANGEMENT DE L'OZONIDE DU
DIMÉTHYL-9, 10 ANTHRACÈNE.

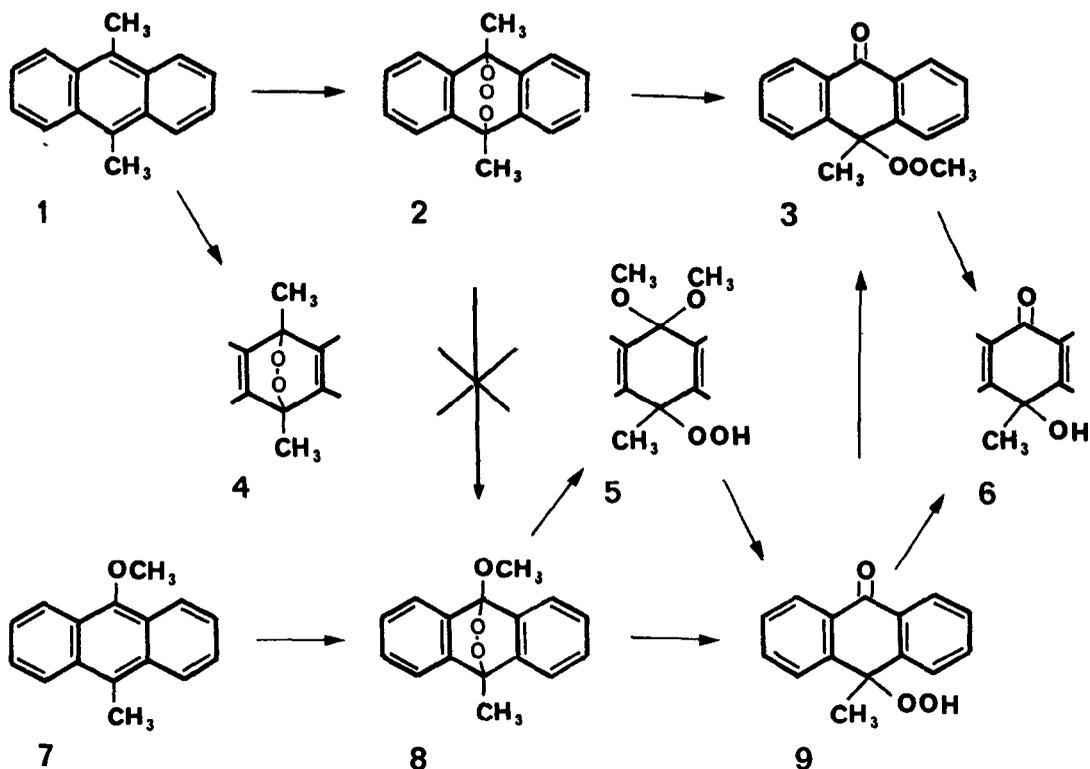
Jean Rigaudy, Nguyen Kim Cuong et Jean-François Rothschild
Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I.
(E.R.A. N° 170) - 10, rue Vauquelin, 75231 PARIS Cedex 05

(Received in France 19 September 1973; received in UK for publication 25 September 1973)

Parmi les hydrocarbures anthracéniques le diméthyl-9, 10 anthracène **1** présente la particularité de fournir, dans certains solvants, un ozonide cristallisé, relativement stable, qui a été isolé pour la première fois par P. de BRUYN (1). L'examen du spectre de RMN enregistré dans CH_2Cl_2 , qui révèle une équivalence des deux méthyles ($\delta = 2,03$ ppm, avec $\delta_{\text{TMS}} = 0$), a conduit ultérieurement P. S. BAILEY et coll. (2) à attribuer à cet ozonide la structure d'un endotrioxyle transannulaire **2**. De plus, de l'évolution rapide du spectre, à 28°C , ces auteurs ont déduit que l'ozonide **2** subissait facilement à cette température un réarrangement en photooxyde du méthoxy-9 méthyl-10 anthracène **8**; ils observaient en effet essentiellement une décroissance progressive du signal à $2,03$ ppm au profit de deux nouveaux signaux (3H), à $3,68$ et $1,67$ ppm, qu'ils attribuaient respectivement aux groupements OCH_3 en 9 et CH_3 en 10 du photooxyde **8**. Dans cette hypothèse, le déplacement chimique du méthyle en 10 apparaissait curieusement inférieur à ceux que nous avons relevés pour plusieurs photooxydes anthracéniques méthylés en méso, tels que celui du diméthyl-9, 10 anthracène **4** (voir Tableau I), et il demeurerait de ce fait un doute sur la véritable nature du produit de réarrangement de l'ozonide **2**.

En vue d'assurer celle-ci, nous avons soumis à la photooxygénation, par irradiation directe dans l'éther (λ transmises ≥ 390 nm), le méthoxy-9 méthyl-10 anthracène **7** (3). L'endoperoxyde résultant **8** (Rdt 70%), $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$, en cristaux incolores, $F_{\text{inst}} 140^\circ$ (décomp.) [dans Et_2O , λ max en nm ($\log \epsilon$) : $278(2,87)$; $270(2,90)$] est assez instable. Il subit très aisément une hydrolyse quantitative en hydroperoxyde de méthyl-10 anthronyle **9**, déjà décrit (4), et ceci même à l'état cristallisé, par une simple conservation de 24 h. dans l'atmosphère du laboratoire. Il réagit sur le méthanol, dès sa mise en solution, en fournissant intégralement l'hydroperoxy-acétal **5**, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$, en cristaux incolores, $F_{\text{inst}} 162^\circ$ (décomp.) [dans Et_2O , λ max en nm ($\log \epsilon$) : $271(2,67)$; $262(2,80)$], qui s'hydrolyse avec la même facilité en hydroperoxyde cétonique **9**.

Dans les solvants aprotiques anhydres, tels que CD_2Cl_2 , le photooxyde **8** est par contre très stable; on vérifie par RMN qu'il s'y conserve inaltéré pendant plus de deux mois et les valeurs des déplacements chimiques observées (dans CD_2Cl_2 , voir Tableau I) montraient clairement qu'il ne pouvait être le produit issu du réarrangement de l'ozonide



Nous avons par suite préparé de l'ozonide cristallisé, par ozonisation de l'hydrocarbure **1**, à -70°C dans l'acétone, et confirmé qu'en solution dans CD_2Cl_2 à température ambiante, celui-ci se transforme intégralement en un composé dont les déplacements en RMN s'accordent avec ceux qui sont mentionnés par P. S. BAILEY et coll. (2). De plus, par C. C. M. sur silice (éluant : benzène), il s'est avéré possible d'isoler ce composé, sous forme d'une huile. L'enregistrement du spectre de masse à 70 eV ($m/e = 254$) et l'analyse centésimale (Tr : C% 75,68; H% 5,56, Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$: C% 75,57; H% 5,55) confirmaient qu'il s'agit bien d'un isomère de l'ozonide **2**. En outre, la présence d'un motif anthrone dans la molécule était fortement suggérée par une nette absorption en IR (KBr) à 1670 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}\text{ arom.}$), par le spectre UV [dans Et_2O , $\lambda_{\text{max}}\text{ nm} (\log \epsilon) : 271(4,29)$] et par la position, dans la zone des protons aromatiques du spectre de RMN (voir Tableau I), d'un massif centré vers 8,2 ppm qui pouvait correspondre aux deux protons en 1 et 8 d'une anthrone (voir 5). Ces données conduisaient à envisager pour le composé la structure **3**, de la méthyl-10-méthyl-10-oxo-10-méthoxyanthrone-9, qui s'accordait également avec l'obtention d'hydroxy-10-méthyl-10-oxoanthrone-9, **6**, (6) (80%) au terme d'une réduction par IK acétique.

Tableau I : Déplacements chimiques des H méthyliques (en ppm).
(Spectres enregistrés dans CD_2Cl_2 , avec $\delta_{TMS}=0$).

Composé	2	4	8	3	5	9
$\delta - CH_3$	2,08	2,07	2,06	1,64	1,61	1,66
$\delta - OCH_3$			3,93	3,68	2,93 3,06	

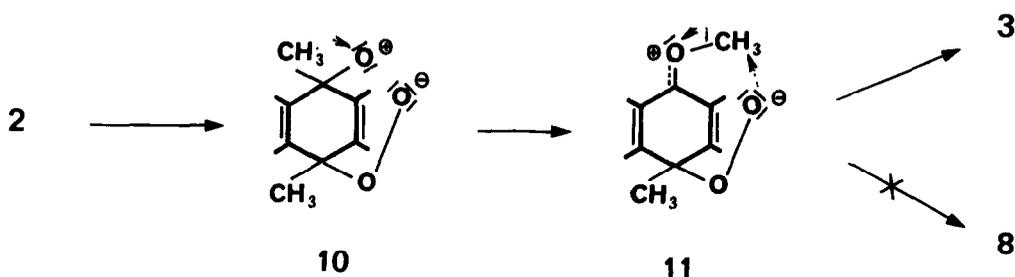
Nous avons été à même de confirmer cette constitution en soumettant l'hydroperoxyde cétonique **9** à une méthylation par $SO_4(CH_3)_2$ en présence de KOH selon (7), réaction qui fournit, en rendement élevé (70%), un produit en tous points identique à celui qui provient de l'évolution de l'ozonide **2**.

L'isomérisation de l'ozonide **2** en méthylidioxy-anthrone **3**, qui s'observe également dans d'autres solvants non nucléophiles, tels que l'acétone ou le benzène, présente apparemment les caractéristiques d'une réaction intramoléculaire. Ainsi l'adjonction, en notable proportion, de CD_3I à la solution d'enregistrement RMN (dans CD_2Cl_2) ne détermine pas l'échange du méthyle à 3,68 ppm de **3**.

Si l'on admet que l'ozonide est monomoléculaire, comme semble l'indiquer son spectre de masse (à 70 eV, $m/e=254$), et qu'il possède bien la structure endotrioxidique **2**, l'hypothèse qui paraît actuellement la plus plausible pour expliquer une telle isomérisation implique les deux étapes successives suivantes :

- 1°) une migration du méthyle méso sur l'oxygène positif d'une espèce dipolaire **10**, qui se forme par rupture hétérolytique d'une liaison peroxydique de l'ozonide,
- 2°) un transfert de ce méthyle du site oxonium sur l'oxygène terminal de l'anion hydroperoxyde, selon **11**.

Il est possible qu'une telle méthylation intramoléculaire l'emporte en rapidité sur la refermeture en photooxyde **8** du fait de facteurs stériques favorables.



Des expériences ultérieures seront évidemment nécessaires pour décider de la validité de cette hypothèse. Toutefois, on peut remarquer dès maintenant qu'elle rejoint la supposition de P. S. BAILEY et coll. (8), selon laquelle, dans certaines conditions, la production d'anthraquinone dans l'ozonolyse de l'anthracène résulte d'une déshydratation d'hydroperoxy-10 anthrone-9 intermédiairement formée par coupure d'un ozonide transannulaire instable.

RÉFÉRENCES

1. P. de BRUYN, Bull. Soc. Chim. Belg., 69, 328 (1960).
2. R. E. ERICKSON, P. S. BAILEY et J. C. DAVIS, Jr, Tetrahedron, 18, 389 (1962).
3. H. HEYMANN et L. TROWBRIDGE, J. Amer. Chem. Soc., 72, 84 (1950).
4. B. FRANCK, V. RADTKE et U. ZEIDLER, Angew. Chem. (Internat. Ed.) 6, 952 (1967).
5. J. RIGAUDY, M. RICARD et S. COMBRISON, Bull. Soc. Chim. Fr., 1399 (1972).
6. P. F. SOUTHERN et W. A. WATERS, J. Chem. Soc., 4346 (1960).
7. Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J. RIGAUDY, Bull. Soc. Chim. Fr., 804 (1948).
8. P. S. BAILEY, P. KOLSAKER, B. SINHA, J. B. ASHTON, F. DOBINSON et J. E. BATTERBEE, J. Org. Chem., 29, 1400 (1964).