

NOUVEAUX MODES D'ÉVOLUTION DES OZONIDES MÉS0-ANTHRACÉNIQUES

Jean Rigaudy, Nguyen Kim Cuong, Jean-Pierre Albouy et Alain Chétrit

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 10 February 1976; received in UK for publication 24 February 1976)

Nous avons montré précédemment ¹ que l'ozonide 2b du diméthyl-9,10 anthracène, qu'on obtient cristallisé à -70°C, subit en solution dans CD₂Cl₂ à température ambiante une isomérisation intégrale en méthyl-10 méthyldioxy-10 anthrone-9, 4b, et non pas en photooxyde 5b ainsi que l'avaient admis P.S. BAILEY et Coll. ².

En vue d'expliquer ce réarrangement imprévu, nous avons supposé qu'une migration de méthyle à l'oxygène (R = CH₃), accompagnant la rupture hétérolytique d'une liaison peroxydique de l'ozonide, donnait naissance au zwitterion 3b, lequel pouvait conduire à 4b par un transfert ultérieur du méthyle sur l'oxygène nucléophile.

Deux nouveaux cas, ceux des ozonides dérivés des anthracènes 1a et 1c, viennent maintenant illustrer la diversité des modes d'évolution de ces édifices instables, en même temps qu'ils étayent l'hypothèse d'un passage général par des zwitterions peroxydiques du type 3.

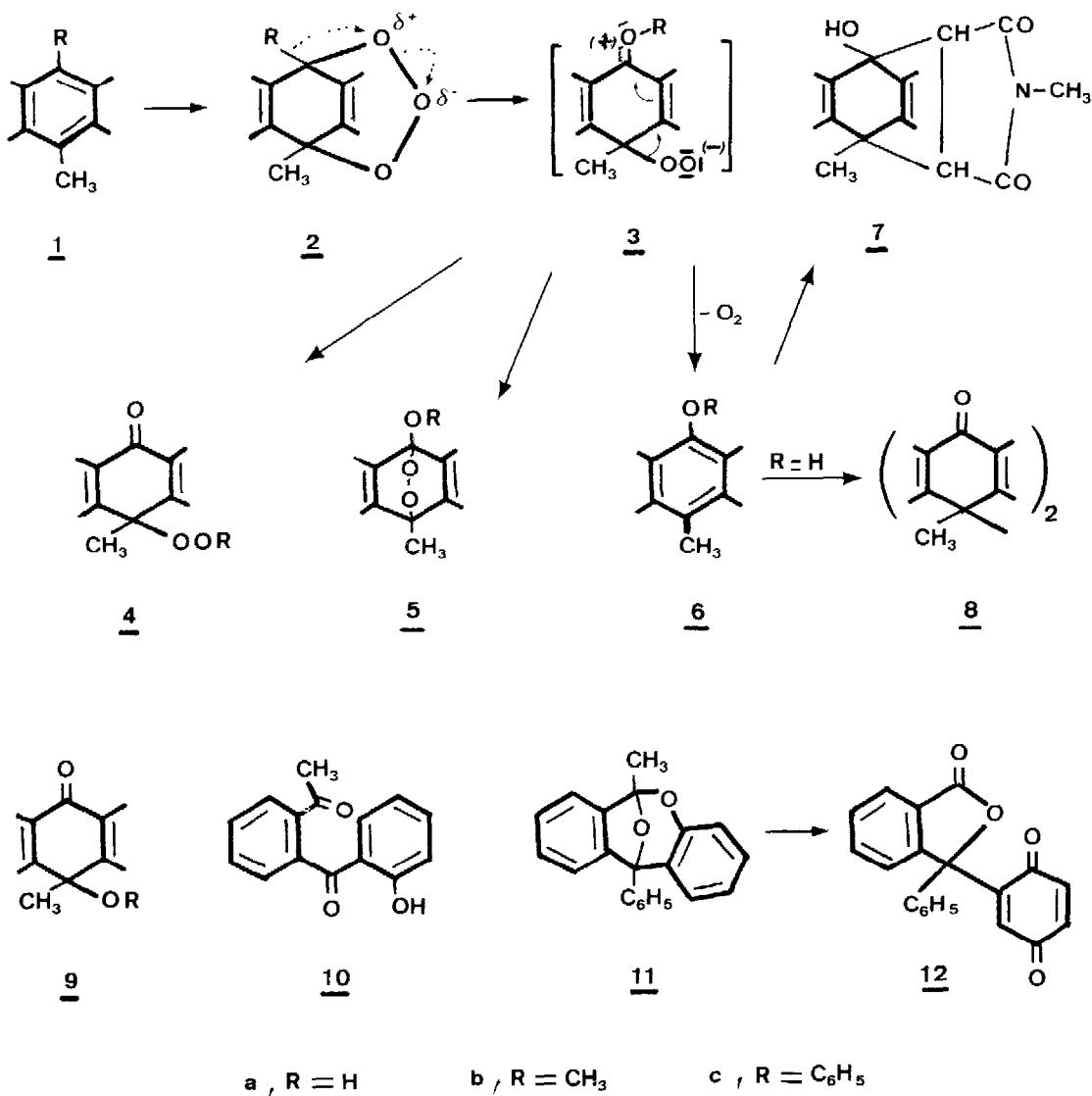
Le barbotage d'oxygène ozonisé dans des suspensions des hydrocarbures 1a et 1c, préparées en refroidissant vers -95°C des solutions méthanoliques concentrées (0,1 Mole/l), entraîne une dissolution complète suivie d'une lente précipitation de cristaux incolores qui explosent violemment par projection sur un banc chauffant (2a, C₁₅H₁₂O₃, Rdt~40%, Décomp. inst. vers 100°C; 2c, C₂₁H₁₆O₃, Rdt~30%, Décomp. inst. vers 110-115°C). En dépit de leur faible solubilité, ces cristaux se prêtent à la préparation, à -80°C, de solutions diluées dans CD₃OD ou CD₂Cl₂, qu'on réchauffe ensuite, en suivant leur évolution par RMN*.

En dessous de -40°C, ces solutions sont stables et les déplacements chimiques observés s'accordent avec la présence exclusive d'ozonides de constitutions endotrioxydiques 2a et 2c [*RMN* (CD₂Cl₂) δ : -CH₃ en 9 : 2,08 (2a), 2,08 (2b), 2,20 (2c) ; -H en 10 : 6,16 (2a)].

A partir de -30°C, on voit poindre dans les solutions de 2a dans CD₂Cl₂ les signaux caractéristiques de l'hydroperoxyde de méthyl-10 anthronyle 4a ^{1,3} [*RMN* (CD₂Cl₂) δ : 1,68 (3H, -CH₃), 8,46 (1H, échangeable à D₂O, -OOH), 7,37 à 8,07 (6H, H₂ H₃ H₄ H₅ H₆ H₇), 8,19 à 8,39 (2H, H₁ H₈)] et l'évolution, qui s'accélère à -20°C, semble quasi-intégrale vers ce composé, au moins par RMN. Toutefois, l'intervention d'une transformation concurrente, très minoritaire, est décelée par la coloration jaune, accompagnée d'une fluorescence bleu vert fugace, que prennent les solutions réchauffées et qu'on peut faire disparaître instantanément par adjonction de *N*-méthyl-maléimide. Le composé qui se forme ainsi secondairement est le méthyl-10 anthrol-9, 6a, qu'on a caractérisé plus sûrement en isolant, en très faibles rendements, après les traite-

* Tous les déplacements chimiques sont indiqués en p.p.m. avec δ_{TMS} = 0

ments précédents, l'adduit 7, $C_{20}H_{17}O_3N$, F_{inst} 218-220°C (éthanol) [UV (Et_2O), λ_{max} ($\log \epsilon$) : 271(3,07), 264(3,11), 254(3,09) ; IP (KBr) : $\nu_{C=O}$ à $1700cm^{-1}$ et $1770cm^{-1}$ et ν_{OH} à $3500cm^{-1}$], non décrit et qui a été synthétisé indépendamment pour identification. L'anthrol 6a, qui s'autoxyde rapidement en hydroperoxyde 4a³, ne peut lui-même être facilement isolé des solutions, mais on constate (par RMN ou séparation) que celles-ci contiennent en traces, l'un de ses produits d'oxydation, le déhydro-dimère 8, $C_{30}H_{22}O_2$, F_{inst} 284°C [RMN (CD_2Cl_2) δ : 1,28 (6H, 2CH₃), 7 à 8,4 (16H, arom.)]⁴ formé in situ.



Il est logique de supposer que l'anthrol 6a provient de l'intermédiaire 3a qui peut subir accessoirement une aromatisation par départ d'oxygène, à côté du transfert de proton aboutissant à 4a.

Avec l'ozonide 2c en solution dans CD_2Cl_2 , il se produit de même vers $-20^\circ C$ une nette évolution, dont la progression est difficile à suivre en RMN du fait du dégagement gazeux qui l'accompagne. Son aboutissement est la formation de deux composés nouveaux isolables : le phénoxy-9 méthyl-10 anthracène, 6c, $C_{21}H_{16}O$, F_{inst} $146-147^\circ C$ (hexane) [UV (Et_2O) λ_{max} ($\log \epsilon$) : $398(4,02)$, $377(4,04)$, $358(3,81)$, $340(3,47)$, $257,5(5,16)$; RMN ($CDCl_3$) δ : $3,12$ (3H, $-CH_3$), $7,9$ à $8,4$ (4H, H_1 H_4 H_5 H_8 arom.), $6,6$ à $7,5$ (9H arom.)]⁵ qui est majoritaire et le photooxyde correspondant 5c, $C_{21}H_{16}O_3$, F_{inst} $207-208^\circ C$ (décomp.) [UV (Et_2O) λ_{max} ($\log \epsilon$) : $273(3,18)$, $266(3,25)$, $260(3,23)$; RMN ($CDCl_3$) δ : $2,18$ (3H, $-CH_3$), 7 à $7,6$ (13H arom.)] en proportion de 20% environ. Ce dernier peut s'hydrolyser intégralement en hydroperoxyde 4a sous l'effet des acides dilués ; de plus, on réalise les passages prévus, de 6c à 5c par photooxygénation et l'inverse par thermolyse vers $200^\circ C$, mais on a vérifié que ces transformations ne se produisaient pas dans les conditions d'évolution de l'ozonide 2c. On doit donc admettre que celle-ci implique une migration préférentielle du phényle conduisant à l'intermédiaire 3c qui ne peut ensuite que se cycliser en photooxyde 5c ou perdre une molécule d'oxygène en s'aromatisant en 6c.

En résumé, les intermédiaires zwitterioniques du type 3 se stabilisant, selon la nature des substituants, de trois façons différentes : transfert du reste R, cyclisation en photooxyde ou aromatisation par expulsion d'oxygène, permettent de justifier le cours de l'évolution des ozonides *méso*-anthracéniques étudiés jusqu'à présent.

Il est à remarquer toutefois que les résultats observés sont sensiblement plus complexes si, plutôt que d'opérer avec les ozonides préalablement isolés, on suit par RMN, puis sépare par CCM sur silice, les produits qui apparaissent par réchauffement dans les solutions soumises à l'ozonation. Ainsi partant de 1a ozonisé en méthanol, on trouve à côté de l'hydroperoxyde 4a et du déhydro-dimère 8, non seulement de l'hydroxy-10 méthyl-10 anthrone-9, 9a, et de l'anthraquinone qui peuvent provenir de 4a, mais aussi de la méthoxy-10 méthyl-10 anthrone-9, 9b, $C_{16}H_{14}O_2$, F_{inst} $115-116^\circ C$, [IR (KBr) : $\nu_{C=O}$ à $1660cm^{-1}$; RMN (CD_2Cl_2) δ : $1,69$ (3H, $-CH_3$), $2,88$ (3H, $-OCH_3$), $7,37$ à $7,97$ (6H, H_2 H_3 H_4 H_5 H_6 H_7), $8,24$ à $8,47$ (2H, H_1 H_8)]⁶, qui résulte sans doute de l'action du méthanol sur l'ozonide 2a, et un produit de scission du cycle central, l'acétyl-2 hydroxy-2' benzophénone 10, qu'on peut obtenir par réarrangement acido-catalysé de 4a³, mais dans des conditions nettement différentes des présentes.

A partir de l'hydrocarbure 1c ozonisé dans CD_2Cl_2 , on isole outre les composés 5c et 6c qui dérivent de l'ozonide 2c, de l'hydroperoxyde 4a, issu probablement de la facile hydrolyse du photooxyde 5c, de l'anthraquinone, et, à nouveau, un produit de scission du cycle central, l'acétal bicyclique 11, $C_{21}H_{16}O_2$, F_{inst} $114-115^\circ C$, dont la structure est établie par ses caractéristiques spectrales [UV (Et_2O) λ_{max} ($\log \epsilon$) : $286(3,47)$, $279(3,47)$; RMN ($CDCl_3$) δ : $2,12$ (3H, $-CH_3$), $6,6$ à 8 (13H arom.)] et dégradation oxydante⁷. Il fournit en effet par oxydation chromique ($CrO_3/AcOH$) à température ambiante le *p*.benzoquinonyl-phtalide 12, $C_{20}H_{12}O_4$, F_{inst} $146-147^\circ C$, [IR (KBr) : $\nu_{C=O}$ à $1780cm^{-1}$ (lactone), 1660 et $1665cm^{-1}$ (quinone) ; RMN ($CDCl_3$) δ : $6,75$ (2H éthylen.), $7,12$ (1H éthylen.), $7,34$ (5H arom.), $7,5$ à $8,1$ (4H arom.)], qui s'est

révélé identique à un échantillon préparé selon la méthode anciennement décrite ⁸.

La différence la plus marquante avec les observations faites sur les ozonides isolés est la présence, dans les solutions d'ozonation, des composés 10 et 11, qui y sont décelés, à côté des ozonides 2, dès -80°C, c'est-à-dire avant réchauffement. Leur formation qui implique la migration d'un benzo latéral sur oxygène, doit résulter d'un processus secondaire, intervenant lors de l'attaque de l'ozone ou ultérieurement, mais qu'on ne peut préciser pour l'instant.

REFERENCES

- 1) J. RIGAUDY, NGUYEN KIM CUONG et J.F. ROTHSCHILD, Tetrahedron Letters, 45, 4439 (1973).
- 2) R.E. ERICKSON, P.S. BAILEY et J.C. DAVIS Jr., Tetrahedron, 18, 389 (1962).
- 3) B. FRANCK, V. RADTKE et U. ZEIDLER, Angew. Chem. Internat. Edit., 6, 952 (1967).
- 4) E. BERGMANN, J. Org. Chem., 4, 1 (1939), a probablement obtenu ce composé dans la cyclisation par $AlCl_3$ du chlorure de l'acide *o*-(α -phényléthyl)benzoïque. Nous l'avons préparé en oxydant par $K_3[Fe(CN)_6]$ l'anion de l'anthrol 6a.
- 5) A.D. MOSNAIM, D.C. NONHEBEL et J.A. RUSSEL, Tetrahedron, 26, 1123 (1970), ont décrit précédemment comme étant 6c un composé, F 193-195°C, qu'ils obtenaient par pyrolyse du bromo-9 méthyl-10 anthracène en présence de phénol et de KOH. Cette réaction, sur laquelle nous reviendrons, ne semble pas conduire à 6c dans ces conditions.
- 6) J.M. MANCILLA, D.C. NONHEBEL et J.A. RUSSEL, Tetrahedron, 31, 3097 (1975).
- 7) Ce composé est du même type que certains isomères des photooxydes *méso*-anthracéniques formés par réarrangement [voir en particulier : J. RIGAUDY, M. MOREAU et NGUYEN KIM CUONG, C.R. Acad. Sci., 274, Série C, 1589 (1972)].
- 8) A. BAEYER, Ann. Chem., 372, 80 (1910).