

ACCES AUX ISOBENZOFURO (5,6-d) TROPONES ET BENZO (c) THIENO (5,6-d) TROPONES
PAR L'INTERMEDIAIRE DES DIALDEHYDES ISOBENZOFURANNIQUE ET BENZO (c) THIOPHENIQUE.

D. VILLESSOT et Y. LEPAGE

Laboratoire de Chimie Organique A - U.E.R. des SCIENCES - 87060 - LIMOGES CEDEX

(Received in France 4 February 1977; received in UK for publication 16 March 1977)

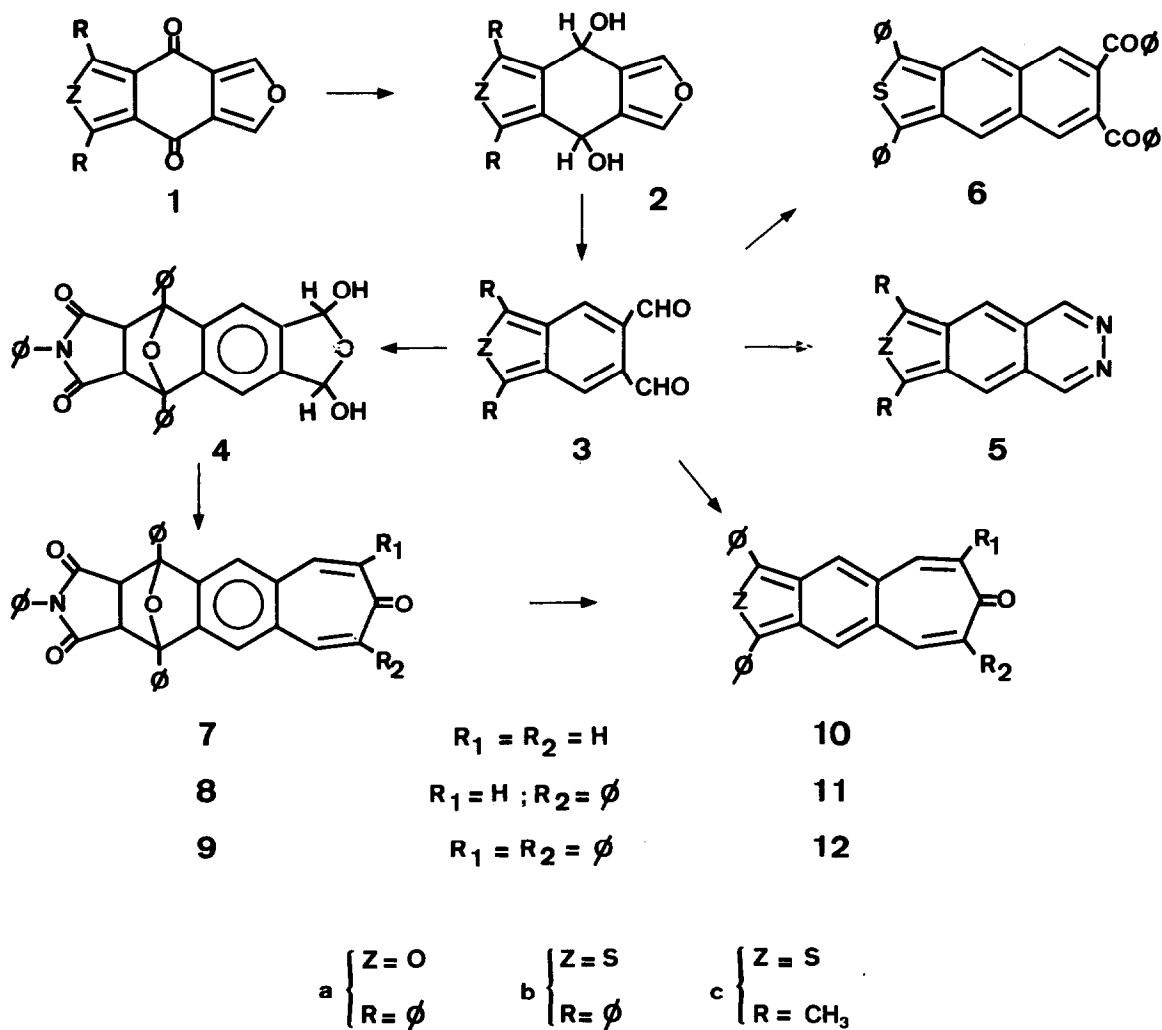
Les composés comportant un cycle troponique dans leur molécule ont fait l'objet, ces dernières années, de nombreuses études permettant d'évaluer leur caractère aromatique ; ainsi, l'étude de la furo (3,4-d) tropone a montré qu'elle était peu aromatique sans toutefois présenter des propriétés diéniques (1b). Il était intéressant d'étudier le caractère diénique des isobenzofuro (5,6-d) tropones telles que 10a (8) et de leurs analogues thiophéniques tels que 10b qui constituent de nouveaux systèmes hétérocycliques et qui ne semblent pas avoir été précédemment décrits.

On sait que les composés troponiques bicycliques s'obtiennent par condensation de γ dialdéhydes et de diverses cétones (1) ; pour accéder aux tropones 10a ou 10b nous avons donc préparé le diformyl-5,6 diphényl-1,3 isobenzofuranne 3a et les composés thiophéniques correspondants 3b et 3c par extension de la méthode que nous avons préconisé pour l'obtention d'orthodicétones aromatiques (2), à savoir la déshydratation (avec ouverture du cycle furannique) de diols bisecondaires. Ces composés 2, sont obtenus par réduction (KBH_4) (2) des quinones 1 (3). La quinone 1c est nouvelle et a été préparée par la technique précédemment utilisée (2) (4).

La structure de ces nouveaux dialdéhydes est en accord avec leurs propriétés spectroscopiques et chimiques.

Le dialdéhyde isobenzofurannique 3a (RMN (10) (CDCl_3 , réf. TMS) δ_{ppm} : massif 7,3 : 10 H ; singulet 8,4 : 2 H ; singulet 10,4 : 2 H) réagit rapidement à froid, en solution chloroformique, avec le N-phénylmaléimide pour conduire à l'adduit 4 qui cristallise sous forme d'hydrate comme le montrent l'analyse élémentaire et les spectres. Avec l'hydrazine en milieu éthanol, ce dialdéhyde 3a conduit à la diphényl-6,8 furo (3,4-g) phtalazine 5a dont un seul dérivé a été décrit très récemment (5). De même, les analogues thiophéniques 3b et 3c permettent d'accéder aux diphényl-6,8 et diméthyl-6,8 thiéno (3,4-g) phtalazines 5b et 5c. Ces composés 5a et 5b ont des propriétés identiques à celles des produits déjà connus de la même série (5) (6).

Par ailleurs, le dialdéhyde 3b (RMN (CDCl_3) δ_{ppm} : massif 7,6 : 10 H ; singulet 8,4 : 2 H ; singulet 10,5 : 2 H) a pu être condensé à froid (méthanol-DMSO-NaOH aqueuse) avec le dibenzoyl-1,2 éthane (réactif qui se condense bien avec les dialdéhydes (7)) pour conduire au dibenzoyl-6,7 diphényl-1,3 naphtho (2,3-c) thiophène 6 identifié avec un échantillon authentique préparé par une toute autre méthode (5). Dans les mêmes conditions, ce dialdéhyde 3b a été condensé avec l'acétone, la phényl-1 propanone-2 et la diphényl-1,3 propanone-2 et conduit ainsi aux benzo (c) thiéno (5,6-d) tropones 10b, 11b et 12b. Ces derniers composés sont stables à l'abri de la lumière.



PROPRIETES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES COMPOSES SYNTHETISES

N°	Formule brute (9)	F _{inst} (solvant)	Rdt %	I.R. cm ⁻¹ (11)	U.V.-Vis λ _{max} (log ε) (11)
<u>1c</u>	C ₁₂ H ₈ O ₃ S	221 (éthanol)	52	CO 1670	257 (4,27) 334 (3,30)
<u>3a</u>	C ₂₂ H ₁₄ O ₃	245 (acétone)	90	CO 1680-1670	283 (5,08) 420 (4,17) inf. 440 (4,15)
<u>3b</u>	C ₂₂ H ₁₄ O ₂ S	236 (acétone)	65	CO 1680	297 (4,80) 416 (3,98)
<u>3c</u>	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S	151 (acétone)	18 (12)	CO 1680	286 (4,87) 376 (3,96)
<u>4</u>	C ₃₂ H ₂₃ O ₆ N	230 (déc.)	54	3500-1715	
<u>5a</u>	C ₂₂ H ₁₄ O N ₂	280 (déc.)	85	-	288 (4,70) 548 (3,90)
<u>5b</u>	C ₂₂ H ₁₄ S N ₂	184 (acétone)	75	-	290 (4,64) 510 (3,83)
<u>5c</u>	C ₁₂ H ₁₀ S N ₂	210 (déc.)	95	-	268 (4,55) 485 (3,29) inf. 497 (3,26)
<u>7</u>	C ₃₅ H ₂₃ O ₄ N	235 (déc.)	86	1710 1635-1628-1593	279 (4,50) 330 (3,80)
<u>8</u>	C ₄₁ H ₂₇ O ₄ N	248 (déc.)	85	1712-1692 1630-1602-1580	255 (4,46) 294 (4,56) 338 (4,07)
<u>9</u>	C ₄₇ H ₃₁ O ₄ N	230 (déc.)	95	1715 1618-1605-1595	256 (4,51) 294 (4,62) 340 (4,13)
<u>10a</u>	C ₂₅ H ₁₆ O ₂	180 (acétone)	20	1630-1596-1575	283 (4,47) 341 (4,32) 472 (3,98)
<u>11a</u>	C ₃₁ H ₂₀ O ₂	160 (acétone)	28	1628-1615-1599	248 (4,44) 339 (4,78) 514 (3,90)
<u>12a</u>	C ₃₇ H ₂₄ O ₂	344 (C ₆ H ₆)	45	1615-1604-1595	262 (4,50) 350 (4,86) 514 (3,90)
<u>10b</u>	C ₂₅ H ₁₆ O S	210 (C ₆ H ₆)	45	1657-1626-1596	290 (4,48) 337 (4,45) 455 (3,95)
<u>11b</u>	C ₃₁ H ₂₀ O S	207 (acétone)	30	1630-1610-1595	242 (4,50) 335 (4,85) 485 (3,89)
<u>12b</u>	C ₃₇ H ₂₄ O S	240 (acétone)	25	1617-1595-1573	345 (4,86) 494 (3,84)

Dans les mêmes conditions, le dialdéhyde isobenzofurannique 3a ne conduit pas aux produits de condensation attendus, sans doute par suite de la faible réactivité de ses carbonyles et de l'altération de son système isobenzofurannique. En milieu pipéridine-hydroxyde de tétraméthylammonium, il ne se condense bien qu'avec la diphenyl-1,3 propanone-2 pour donner la tétraphényl-1, 3,6,8 isobenzofuro (5,6-d) tropone 12a.

Cette faible réactivité du dialdéhyde isobenzofurannique 3a est vraisemblablement due au renforcement de la densité électronique sur les carbones fonctionnels ; elle est d'ailleurs liée au caractère très diénique de l'ensemble.

Pour obtenir les produits de condensation projetés, nous avons utilisé l'adduit 4, qui n'ayant plus la structure isobenzofurannique, devait avoir une réactivité voisine de celle de

l'aldéhyde phtalique. En effet, celui-ci en présence de méthanol-DMSO et soude aqueuse, se condense bien avec l'acétone, la phényl-1 propanone-2 et la diphényl-1,3 propanone-2 pour conduire respectivement aux composés 7, 8 et 9. Ces produits de condensation présentent tous des spectres électroniques identiques aux benzo (d) tropones correspondantes. La pyrolyse sous vide des adduits 7, 8 et 9 permet d'obtenir, après élimination du N-phénylmaléimide des isobenzofuro (5,6-d) tropones 10a, 11a et 12a. Les propriétés physiques et chimiques de ces composés sont comparables à celles des analogues thiophéniques ; de plus, en solution chloroformique, ces isobenzofuro (5,6-d) tropones conduisent très rapidement à froid aux composés 7, 8 et 9 obtenus d'autre part.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a - J. THIELE et K.G. FALK, *Annal. Chem.*, 1906, 347, 112
 b - M.J. COOK et E.J. FORBES, *Tetrahedron*, 1968, 24, 4501
 c - R. GUILARD et P. FOURNARI, *Bull. Soc. chim.*, 1971, 4, 1437
- (2) D. VILLESSOT et Y. LEPAGE, *C.R. Acad. Sci.*, série C, 1972, 274, 85
- (3) E. MÜLLER et W. WINTER, *Annal. Chem.*, 1972, 761, 14
- (4) D.V. NIGHTINGALE et B. SUKORNICK, *J. Org. Chem.*, 1959, 24, 497
- (5) L. LEPAGE et Y. LEPAGE, *C.R. Acad. Sci.*, série C, 1976, 282, 555
- (6) L. LEPAGE et Y. LEPAGE, *C.R. Acad. Sci.*, série C, 1974, 278, 541
- (7) a - R. KREHER et G. VOGT, *Angew. Chem.*, 1970, 82 (23), 958
 b - B. SERPAUD et Y. LEPAGE, *Bull. Soc. chim.* (sous presse)
- (8) En nomenclature systématique, le composé 10a est la diphényl-1,3 (7 H) cyclohepta (f) isobenzofurannone-7 ; le composé 10b est la diphényl-1,3 (7 H) cyclohepta (f) benzo (c) thiophénone-7 ; les noms utilisés ici ont l'avantage de rendre compte de l'analogie des dérivés obtenus et des composés troponiques bicycliques déjà connus (1).
- (9) Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de Microanalyse du C.N.R.S. Elles sont en accord avec les formules brutes à $\pm 0,3$ % sauf pour le soufre de 5c (% S calc. = 14,94, % S tr. = 14,31) et l'azote de 8 (% N calc. = 2,34 ; % N tr. = 1,98)
- (10) Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés avec un spectrographe VARIAN EM 360
- (11) Les spectres I.R. et U.V.-Visible ont été enregistrés avec des spectrographes PERKIN ELMER 225 ou 337 (KBr) et 137 U.V. (CH₂Cl₂)
- (12) Un composé rouge dont la structure n'a pas été étudiée a été isolé lors de la formation de 3c. Il provient sans doute de l'ouverture du cycle thiophénique diméthylé.