

NOUVELLE REACTION DE CONDENSATION DES CHALCONES AVEC LE
CYANOACETATE D'ETHYLE

E.DEGNY

Université d'Abidjan - B.P.322 - Abidjan O4 (Côte-d'Ivoire)

S.Z.ZARD

Institut des Substances Naturelles-Gif-sur-Yvette (France)

R.PASTOR et A.CAMBON*

Laboratoire de Chimie Structurale-Parc Valrose-06034 Nice Cedex (France)

Abstract : In this paper we report an unexpected result in the condensation of chalcones with ethyl cyanoacetate : substituted-2,3,4,5-tetrahydro-8-oxaquinolines were obtained and identified with spin decoupling experiments.

Il est bien connu (1) que les chalcones réagissent en milieu basique sur le cyanoacétate d'éthyle, pour conduire à une addition de type Michaël. Cette condensation peut se faire soit mole à mole, soit dans le rapport 2:1.

En faisant réagir le cyanoacétate d'éthyle en présence de pipéridine, en milieu éthanol absolu sur une série homologue de chalcones $Ar-CH=CH-C-Ar'$

$Ar = Ph, Ar' = Ph(I)$

$Ar = Thiényl, Ar' = Thiényl(IV)$

$Ar = Ph, Ar' = Thiényl(II)$

$Ar = Thiényl, Ar' = Furyl(V)$

$Ar = Ph, Ar' = Furyl(III)$

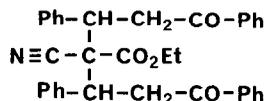
$Ar = Furyl, Ar' = Furyl(VI)$

nous avons dans chaque cas recueilli un composé qui ne présentait aucune caractéristique des produits attendus.

Identification : Prenons comme exemple le cas du composé obtenu avec la chalcone (I).

La spectrométrie de masse, sous impact électronique et en ionisation chimique, indique une masse moléculaire de 529. Ce résultat joint à l'analyse élémentaire (%C:79,8; %H:5,8; %O:11,9; %N:2,6) conduit à la formule brute $C_{35}H_{31}O_4N$.

Nous avons d'abord pensé que la réaction avait eu lieu entre 2 molécules de chalcone et une molécule de cyanoacétate d'éthyle (2,3) et conduisait à :



Les caractéristiques spectrales ne correspondent pas à cette structure. En effet : Au niveau de l'infra-rouge, on observe :- une bande relativement large à $3400cm^{-1}$ qui peut correspondre à une vibration d'élongation ν_{NH} ou ν_{OH} .

- Dans la région d'absorption du carbonyle, une seule bande à $1728cm^{-1}$ pouvant être attribuée au carbonyle d'un ester (confirmé par RMN ester éthylique).

- Deux autres bandes intenses à $1640cm^{-1}$ et $1600cm^{-1}$ qui peuvent être respectivement attribuées aux vibrations $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$.

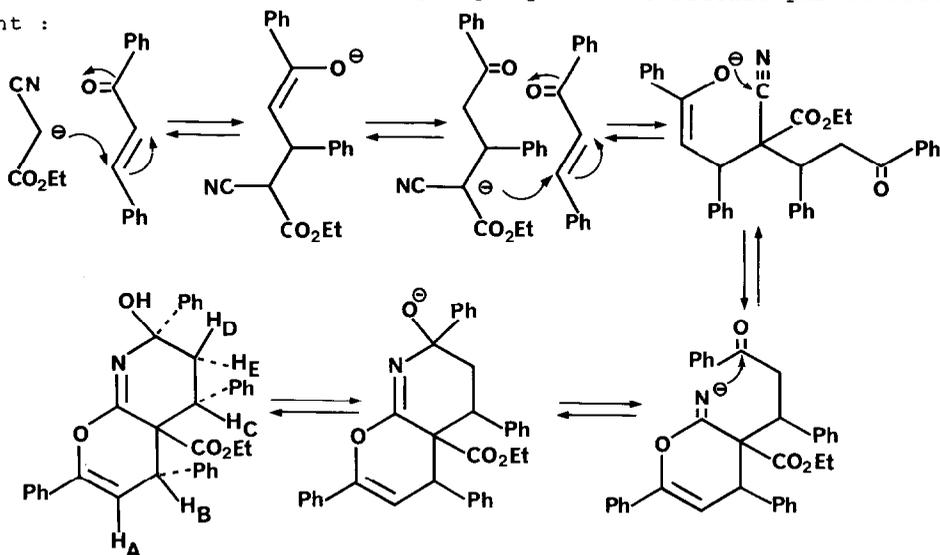
- Pas de bande caractéristique de $C=N$.

En RMN¹H le spectre est complexe. La présence d'un groupement ester éthylique est décelée par les signaux à 1,2 et 3,7ppm ($J=7,5\text{Hz}$). Les signaux à champs faibles correspondant à 20 protons confirment la présence de 4 cycles benzéniques. Les expériences de découplage de spin réalisées sur les différents massifs entre 2 et 5ppm, jointes aux valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage montrent l'existence de deux systèmes de protons distincts et indépendants l'un de l'autre :

- Un système à trois spins de type AMX constitué des signaux C,D,E $\delta_C=4,35\text{ppm}$, $\delta_D=2,96\text{ppm}$, $\delta_E=2,2\text{ppm}$, $J_{CD}=13\text{Hz}$, $J_{CE}=3,5\text{Hz}$, $J_{DE}=15\text{Hz}$ caractéristique d'un enchainement structural $\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ (carbone asymétrique marqué d'un astérisque).

- Un système à deux spins de type AB: $\delta_A=4,93\text{ppm}$, $\delta_B=4,35\text{ppm}$, $J_{AB}=12\text{Hz}$.

L'analyse du spectre ainsi réalisé, l'attribution des signaux en est aisée et conduit à une structure bicyclique qui peut être obtenue par le mécanisme suivant :



L'identification des composés obtenus avec les chalcones II, III, IV, V, VI de structure identique, a été faite sur les mêmes bases.

Remerciements : Nous remercions le Professeur D.R.H. BARTON (Gif-sur-Yvette), pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Bibliographie :

- (1) E.D. Bergman et Coll., *Organic Reactions*, Vol. 10, p. 179... Wiley (1967)
- (2) E.P. Kohler, A. Graustein, D.R. Merrill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 2536 (1922)
- (3) H. Henecka, *Chem. Ber.*, **82**, 104 (1949)
- (4) S.W. Tobey, *J. Org. Chem.*, **34**, 1281 (1969)
- (5) J.B. Lambert et Coll., *Organic Structural Analysis*, p. 41-43, Mc Millan (1976)

* Le signal A est attribué au proton éthylénique H_A : le déplacement chimique calculé pour un proton dans un environnement tel que H_A donne une valeur de 4,81 ppm (4,5), en bon accord avec celle observée (4,93ppm).

(Received in France 5 January 1981)