

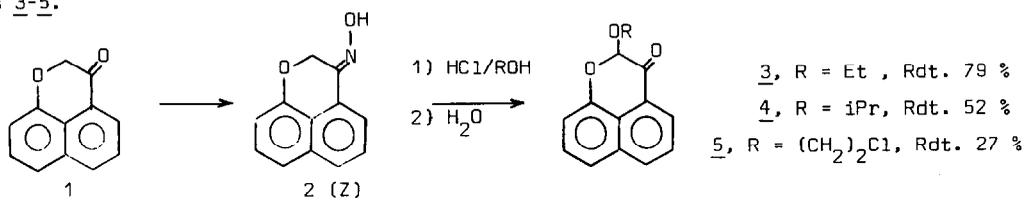
TRANSPOSITION DES OXIMES DE LA 2H-NAPHTO [1,8-bc]  
 PYRANONE-3 ET DE LA 2H-BENZO [b] FURANNONE-3

Jean-Claude HARDY\*, et Marc VENET

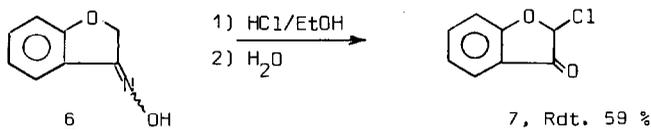
Département de Recherches Thérapeutiques, Pointet-Girard  
 Groupe PHARMIKA, F 92390 Villeneuve-La-Garenne, France.

**Summary** : Refluxing the oximes (2) of naphtho-[1,8-bc] pyran-3(2H)-one and (6) of 3(2H)-benzofuranone with alcoholic hydrogen chloride give the corresponding  $\alpha$ -alkoxy-ketones 3, 4, 5 and  $\alpha$ -chloroketone 7 respectively. This transformation appears to be related to the acid conversion of N-aryhydroxylamines to o. and p. substituted anilines (BAMBERGER réarrangement).

L'oxime 2<sup>1</sup> de la 2H-naphto [1,8-bc] pyranone-3,1, traitée par une solution alcoolique de chlorure d'hydrogène 10N au reflux conduit aux cétones  $\alpha$ -alkoxylées correspondantes 3-5.

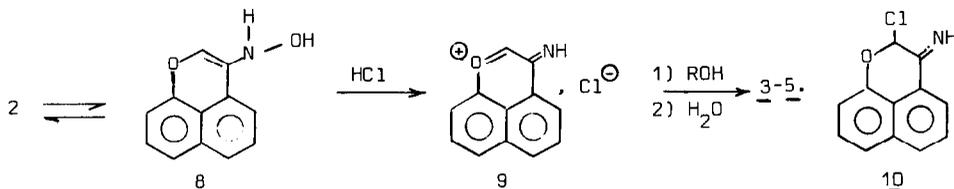


Dans les mêmes conditions l'oxime de la 2H-benzo [b] furannone-3<sup>2</sup>, en milieu éthanolique, donne l' $\alpha$ -chlorocétone correspondante 7



Par contre les oximes<sup>2</sup> dérivées d'analogues non oxygénés ne donnent pas lieu à la transposition. A partir de l'oxime de la 2H-phénalénone-3 on isole, à côté de l'oxime initiale, la cétone correspondante (Rdt. 50 %) ; l'oxime de l'indanone-1 est récupérée inchangée.

Ceci conduit à proposer pour la transposition de 2 le mécanisme suivant :



Passage par une hydroxylamine 8 tautomère de 2, départ du groupe hydroxyle avec formation de l'oxénium 9, qui subit ensuite l'attaque d'un nucléophile.

Le passage par l'intermédiaire 10 n'est pas exclu, compte tenu de l'obtention de 7 en série benzo [b] furanone-3.

Le dérivé chloré 10 s'il se forme, est certainement très instable étant donné les résultats obtenus dans les essais d'halogénéation de 1<sup>6</sup>. L'intervention d'une hydroxylamine 8 permet de rapprocher cette transposition du réarrangement de BAMBERGER<sup>3,4</sup> qui transforme en milieu acide les N-arylhydroxylamines en para aminophénols. Cette analogie paraît d'autant plus justifiée que les données spectroscopiques et la réactivité de certains dérivés du naphtho [1,8-bc] pyranne sont en accord avec le caractère aromatique de cet hétérocycle<sup>5</sup>.

REMERCIEMENTS : Nous tenons à remercier M. C. GUEREMY, Chef du Département Recherches Thérapeutiques et M. F. WEISS, P.C.U.K. pour de fructueuses discussions.

REFERENCES ET NOTES :

- 1) L'oxime (obtenue par action sur 1 du chlorhydrate d'hydroxylamine dans la pyridine) à la configuration Z. La stéréochimie a été démontrée par spectrographie R.M.N. du proton (cf. C. MOREAU et coll. Organic Magnetic Resonance, 1974, 73).
- 2) Oximes de stéréochimie non précisée, obtenue selon la littérature.
- 3) E. BAMBERGER Ber. 1894, 27, 1347.
- 4) H.J. SHINE Aromatic rearrangements p. 182 (Elsevier 1967)  
D.H.R. BARTON and W.D. OLLIS Comprehensive Organic Chemistry 1979, tome 2, 177, 200.
- 5) M. VENET, Mémoire Ingénieur C.N.A.M., soutenu le 2.7.1980.
- 6) L'action sur 1 du bromure cuivrique en présence d'éthanol ne conduit pas à l' $\alpha$ -bromocétone mais au produit de solvolysé 3.

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTRALES :

2 F = 168°C (CHCl<sub>3</sub>) I.R. (KBr)  $\nu$  OH 2800-3400 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  C=N 1620 cm<sup>-1</sup>. RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$  (p.p.m) 5,2 (s, 2H) ; 7,8 à 8,2 (m, 6H) ; 11,7 (s, 1H). Anal. Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> : C 72,35 ; H 4,55 ; N 7,02. Trouvé : C 72,49 ; H 4,66 ; N 6,85. 3 (R = Et) F = 86°C (éther isopropylique) I.R. (KBr)  $\nu$  C = O 1690 cm<sup>-1</sup> ; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$  (p.p.m) 1,2 (s, 3H) ; 3,9 (m, 2H) ; 5,5 (s, 1H) ; 7,5 (m, 6H ar.). Anal. Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> : C 73,7 ; H 5,3. Trouvé : C 73,86 ; H 5,41 4 (R = iPr) F = 90°C (EtOH). IR (KBr)  $\nu$  C=O 1700 cm<sup>-1</sup> ; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (p.p.m) 1,25 (d, 3H) ; 4,3 (m, 1H) ; 5,6 (s, 1H) ; 7,5 (m, 6H ar.). Anal. Calc. pour C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> : C 74,4 ; H 5,8. Trouvé : C 74,2 ; H 5,6. 5 (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl) - huile IR (KBr)  $\nu$  C=O 1700 cm<sup>-1</sup> ; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), 3,5 (m, 2H) ; 4 (m, 2H) ; 5,5 (s, 1H) ; Anal. Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub> : C 64,0 ; H 4,2 ; Cl 13,5. Trouvé : C 63,8 ; H 4,2 ; Cl 13,4. 7 F = 50°C (éther isopropylique) IR (KBr)  $\nu$  C=O 1740 cm<sup>-1</sup>. RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$  (p.p.m) 6 (s, 1H) ; 7,2 (m, 2H) ; 7,7 (m, 2H). Anal. Calc. pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>2</sub> : C 57,0 ; H 3,0 ; Cl 21. Trouvé : C 56,9 ; H 2,8 ; Cl 21,0.

(Received in France 19 October 1981)