

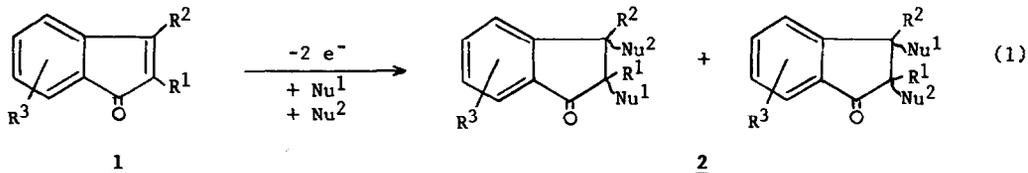
CONVERSION ANODIQUE D'INDENONES EN MILIEU NUCLEOPHILE :
UNE SYNTHESE FACILE DE 4-ARYL ISOCOUMARINES
PAR TRANSPOSITION DES PRODUITS D'OXYDATION (1)

Jacques DELAUNAY et Jacques SIMONET

Laboratoire d'Electrochimie, U.A. CNRS n° 439
 Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES CEDEX, France

Summary : Substituted indenones may be easily converted into 4-aryl isocoumarins when oxidized anodically in some nucleophilic solvents. For that, the electrolysis solution has to be added to a strong acid before the work up.

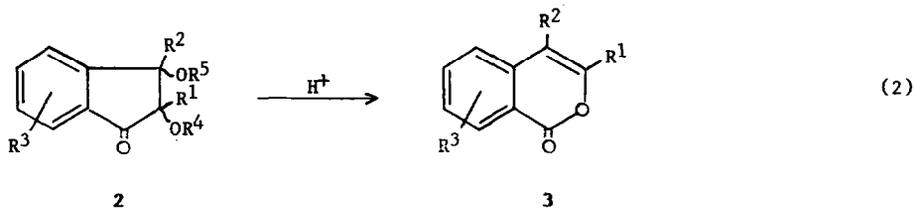
L'oxydation anodique des indénones 2,3-disubstituées 1 en présence de nucléophiles conduit à une double addition sur la double liaison $C=C$ selon la réaction (1) :



avec Nu^1 et Nu^2 : HO^- , CH_3O^- , AcO^- .

Le processus électrochimique et le caractère éventuellement stéréosélectif ont déjà été décrits (2, 3). La double addition anodique selon (1) peut s'effectuer avec de bons rendements

Par ailleurs, il convient de mentionner l'intérêt des indanones 2 électrosynthétisées par cette méthode. Ces indanones sont en effet des précurseurs d'isocoumarines, puisqu'il suffit de les isomériser en milieu acide selon la réaction (2) :



La présente note décrit les conditions de ce type de transposition réalisable en une seule opération. Cette transposition, en fait analogue à un réarrangement de Baeyer-Villiger, apparaît cependant limitée aux 3-aryl indénones. Ainsi, si le groupement R^2 possède un hydrogène mobile en α , l'élimination s'oriente vers la création d'une double liaison exocyclique sur le carbone 3 du cycle indanique.

La méthode décrite ici est probablement généralisable à la plupart des indénones susceptibles de conduire à une addition anodique sur la double liaison éthylénique avec un bon rende-

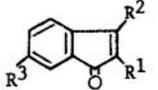
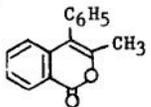
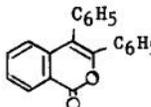
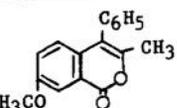
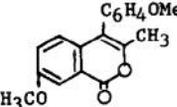
ment, quelle que soit la nature du nucléophile, pourvu qu'il soit oxygéné (présence de l'enchaînement $-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-O-$).

La méthode générale est décrite ci-dessous :

Cellule utilisée : la cellule d'électrolyse, toujours à un seul compartiment, est équipée de deux électrodes en platine de surface 5 cm^2 et distantes de 5 mm.

Electrolyses : on introduit dans cette cellule :

- soit 50 cm^3 d'une solution de méthanol contenant 0,3 M de méthylate de sodium (procédé 1),
- soit 50 cm^3 d'une solution d'acide acétique cristallisable contenant 1 M d'acétate de sodium (procédé 2),
- soit 50 cm^3 d'une solution de méthanol contenant 0,5 M d'acétate de sodium sec (procédé 3), puis $5 \cdot 10^{-3}$ mole d'indénone. Le mélange est ensuite soumis à une électrolyse à courant constant de l'ordre de $I = 10 \text{ mA/cm}^2$. L'électrolyse est stoppée quand la consommation électrique est comprise entre 4 et 8 Faradays/mole, le solvant est évaporé et le résidu est repris par 100 cm^3 de toluène et lavé à l'eau. La solution toluénique est additionnée de 0,5 g d'acide paratoluène sulfonique et portée à ébullition pendant 1 h. Après refroidissement et lavage à l'eau, le toluène est éliminé sous pression réduite ; les cristaux résiduels sont recristallisés dans l'éther isopropylique. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	ISOCOUMARINE OBTENUE	Rendements %			F° C	I. R. KBr cm^{-1}	R. M. N. CDCl ₃ ppm/TMS
		Procédé 1	Procédé 2	Procédé 3			
R ¹ = -CH ₃ R ² = -C ₆ H ₅ R ³ = H		85	57	72	133 ⁽⁴⁾	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1630 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1715	2,10 (s, 3H, CH ₃) 6,90-7,60 (m, 3H, ar) 8,30 (d, 1H, ar)
R ¹ = -C ₆ H ₅ R ² = -C ₆ H ₅ R ³ = H		88	95	92	170 ⁽⁵⁾	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1620 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1720	7,00-7,50(m, 13H, ar) 8,30 (m, 1H, ar)
R ¹ = -CH ₃ R ² = -C ₆ H ₅ R ³ = O-CH ₃		77	-	-	181	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1635 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1715	2,12 (s, 3H, CH ₃) 3,86 (s, 3H, OCH ₃) 6,80-7,70 (m, 8H, ar)
R ¹ = -CH ₃ R ² = 4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ R ³ = OCH ₃		85	-	-	144	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1630 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1710	2,10 (s, 3H, CH ₃) 3,87 (s, 6H, OCH ₃) 6,80-7,60 (m, 7H, ar)

REFERENCES

1. J. SIMONET et J. DELAUNAY, Brevet français (C.G.E.) n° 86-05-360 du 15 avril 1986.
2. J. DELAUNAY, A. ORLIAC-LE MOING et J. SIMONET, *N. J. Chim.*, 1986, **10**, 133.
3. J. DELAUNAY, J. SIMONET et L. TOUPET, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1093.
4. J.N. CHATTERJEA, S.K. MUKHERJEE, C. BHAKTA, H.C. JHA et F. ZILLIKEN, *Chem. Ber.*, 1980, **113**, 12, 3927.
5. C.F. KOELSCH et C.D. LECLAIRE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 754.

(Received in France 19 October 1987)