

F. 141-141,5°. Par recristallisation dans l'eau et décoloration au charbon actif, on obtient une poudre blanche, cristalline, F. 142-143°, qui est identique (F. du mélange et spectre d'absorption IR.) à la méthénoxalone obtenue par d'autres méthodes²⁾³⁾⁵⁾.

C₁₁H₁₃O₄N (223,2) Calc. C 59,18 H 5,87 N 6,28% Tr. C 59,35 H 5,69 N 6,14%

Spectre d'absorption UV., en solution aqueuse: maximums à $273 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,35$) et à $221 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,85$); minimum à $245 \text{ m}\mu$. Les déterminations ont été faites dans des cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur et avec des solutions de concentrations de l'ordre de 0,0001 M, d'une part avec un spectrophotomètre **JOBIN & YVON**, d'autre part avec un spectrophotomètre **ZEISS PMO II**; concordance entre les deux séries de mesures: environ 1%.

RÉSUMÉ

On décrit la synthèse de l'(o-méthoxyphénoxyméthyl)-5-oxalidone-2' (méphén-oxalone) par condensation de l'(o-méthoxyphénoxy)-3-propanediol-1,2 avec le chlorocarbonate d'éthyle, suivie de cyclisation.

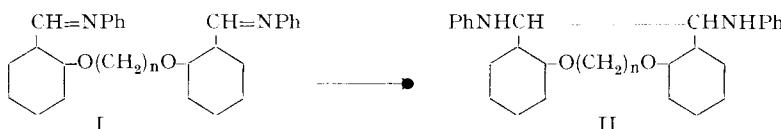
Service de Recherches des LABORATOIRES OM
Barcelone et Genève

227. Synthèse de quelques polyméthylènedioxy-3,3'-dibenzaldéhydes

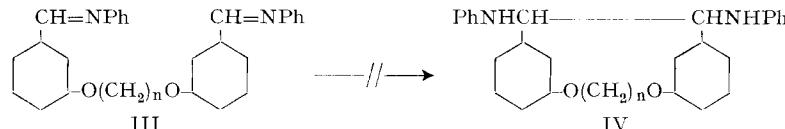
par Roland Jaunin et André Stoll¹⁾

(30 VIII 60)

Dans une précédente communication²⁾, nous avons montré que l'on peut obtenir les composés macrocycliques II ($n = 4 \dots 7$) en traitant par le sodium, en milieu indifférent et sous «haute dilution», les dianilines I correspondants :



Le but du présent travail était de préparer les dianiles III et d'étudier l'action du sodium sur ces dérivés en vue de l'obtention des composés macrocycliques IV; ces essais de cyclisation n'ont toutefois pas abouti.



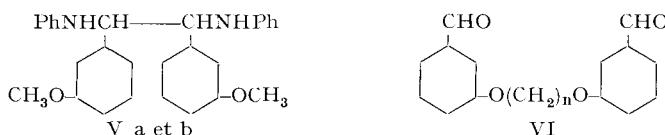
Cet échec nous paraît difficilement expliquable. Les facteurs stériques, en effet, ne semblent pas particulièrement défavorables, puisqu'à l'aide des calottes atomiques de STUART et BRIEGLB on peut construire aisément les molécules des composés cycliques que nous avons tenté de préparer (IV, $n = 5, 6, 8$ et 10^3). Quant aux

¹⁾ Extrait de la thèse d'ANDRÉ STOLL, Université de Lausanne, 1960.

²⁾ R. JAUNIN & J.-P. MAGNENAT, *Helv.* **42**, 328 (1959).

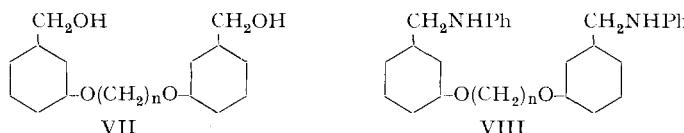
facteurs électroniques, ils ne jouent certainement pas un rôle déterminant car, en traitant un composé modèle, la N-(m-méthoxybenzylidène)-aniline, par du sodium finement pulvérisé en milieu éthétré, nous avons obtenu avec un rendement presque quantitatif le mélange des formes *méso* et *d,l* du dianilino-1,2-di-m-méthoxyphényl-1,2-éthane (Va: F. 117° et Vb: F. 122°).

Par analogie avec des composés du même type que V⁴), nous avons attribué la configuration centro-symétrique *méso* à la forme de F. supérieur Vb et, par conséquent, la configuration *d,l* à la forme de F. inférieur Va. Nous avons constaté, d'autre part, que Vb donne un complexe avec le diméthylformamide tandis que Va n'en donne pas; or, dans un travail précédent⁵⁾, nous avons établi que chez les dérivés du dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane, la forme *méso* donne avec le diméthylformamide un complexe sensiblement plus stable que la forme *d,l*; les configurations indiquées ci-dessus sont donc confirmées.



Les dianiles III, de même que les dialdéhydes correspondants VI, étaient encore inconnus. Nous avons préparé les dialdéhydes VI pour lesquels $n = 5, 6, 8$ et 10 , en traitant dans le diméthylformamide bouillant le m-formylphénate de sodium par le bromure de polyméthylène approprié. Les dianiles III, $n = 5, 6, 8$ et 10 , ont été obtenus par l'action de l'aniline sur les dialdéhydes VI en solution dans l'éthanol bouillant.

Afin de caractériser les dialdéhydes VI et les dianiles III, nous les avons hydrogénés en milieu éthanolique, les premiers en présence de palladium, les seconds en présence de nickel de RANEY; il en est résulté resp. les polyméthylènedioxy-3,3'-bis-(phényleméthanol) VII, $n = 5, 6, 8$ et 10 , et les polyméthylènedioxy-3,3'-bis-(N-phényl-benzylamines) VIII, $n = 5, 6, 8$ et 10 , composés qui sont également nouveaux.



Partie expérimentale

Tous les F. ont été déterminés sur la platine chauffante de KOFLER et sont corrigés. Les microanalyses ont été effectuées par M. le Dr. K. EDER, Ecole de Chimie, Genève.

1. *Dianilino-1,2-di-m-méthoxyphényl-1,2-éthane* (V). On émulsionne⁶⁾ 5 g (0,22 équiv.) de sodium dans 200 ml de xylène bouillant, laisse refroidir en agitant énergiquement et remplace

³⁾ Pour pouvoir apprécier pleinement le rôle des facteurs stériques, il faudrait évidemment connaître le mécanisme détaillé de la réaction et plus particulièrement les structures des divers états de transition.

⁴⁾ C. H. CARLISLE & D. CROWFOOT, J. chem. Soc. 1941, 6; W. STÜHMER & G. MESSWARB, Arch. Pharmaz. 286, 221 (1953); C. A. GROB & H. KAMMÜLLER, Helv. 40, 2140 (1957); H. SCHÖNENBERGER, Chem. Ber. 91, 862 (1958); voir aussi ²⁾.

⁵⁾ R. JAUNIN, Helv. 39, 111 (1956).

⁶⁾ Nous utilisons un «Vibro-Mischer», AG. FÜR CHEMIE-APPARATEBAU, Männedorf-Zurich.

le xylène par 100 ml d'éther anhydre. On introduit alors 12,65 g (0,06 mole) de N-(m-méthoxybenzylidène)-aniline⁷⁾ préalablement dissous dans 50 ml d'éther anhydre et chauffe 4 h à reflux, sous forte agitation et dans une atmosphère d'azote purifié par barbotage dans une solution de FIESER⁸⁾. Après refroidissement, on introduit prudemment 30 ml d'acide acétique glacial et laisse réagir durant la nuit; lorsque tout le sodium est détruit, on ajoute avec précaution 300 ml de soude caustique 2N et sépare la couche éthérée renfermant le mélange des diastéréo-isomères de V.

Séparation des diastéréo-isomères. — a) *Isomère d, l-V*: En agitant énergiquement la couche éthérée avec trois portions de 50 ml d'acide chlorhydrique 2N, on obtient 6,90 g (rdt 50%) de *d, l-V*, HCl. Pour libérer la base, on ajoute au chlorhydrate 100 ml de soude caustique 2N et 100 ml de benzène, agite énergiquement⁹⁾, séche l'extrait benzénique sur sulfate de sodium, évapore le solvant et recristallise dans 50 ml d'éthanol absolu. Rendement: 30% de *d, l-V*, F. 105–118°; après plusieurs recristallisations dans l'éthanol absolu, F. 116,5–117,5°.



b) *Isomère méso-V*: La solution éthérée, après l'extraction de *d, l-V*, est lavée successivement avec du carbonate de sodium 2N et de l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium. L'évaporation du solvant donne *méso-V* brut (rdt 47%) que l'on purifie sous forme de complexe avec le diméthylformamide. Dans ce but, on dissout à chaud *méso-V* dans le double de son poids de diméthylformamide, laisse cristalliser une nuit à la glacière et essore le complexe (F. au bloc MAQUENNE: 69–70°); pour régénérer *méso-V*, on dissout le complexe à chaud dans un mélange 1:1 d'éthanol absolu et d'acétate d'éthyle, fait bouillir 5 min et abandonne 3 jours à la glacière. Rendement: 11% de *méso-V*, F. 120–122°; après recristallisation dans l'éthanol absolu, F. 121–122,5°.



2. *Polyméthylénedioxy-3,3'-dibenzaldéhydes (VI)*. — a) *m-Formylphénate de sodium*: On fait réagir 9,4 g (0,409 équiv.) de sodium avec 150 ml d'éthanol absolu et, lorsque le sodium a disparu, introduit goutte à goutte une solution de 50 g (0,409 mole) de m-hydroxybenzaldéhyde dans 120 ml d'éthanol absolu. On distille la moitié du solvant, ajoute 400 ml d'éther et essore le précipité jaune; rdt 60%.

b) *Dibenzaldéhydes VI*: A une solution bouillante de 28,82 g (0,2 mole) de m-formylphénate de sodium dans 80 ml de diméthylformamide, on ajoute en l'espace de 10 min 0,1 mole du bromure de polyméthylène approprié dissous dans 20 ml de diméthylformamide. On chauffe encore 2 h à reflux, laisse refroidir et verse le mélange dans 2 l d'eau glacée en agitant énergiquement⁶⁾; il se sépare une huile qui se solidifie après 24 h à la glacière. Pour purifier le produit, on le dissout dans 300 ml de benzène, décante la solution benzénique pour en séparer les impuretés huileuses insolubles, séche sur sulfate de sodium et évapore le solvant; le dialdéhyde est finalement recristallisé dans le méthanol (Tabl. 1).

Tableau 1. *Polyméthylénedioxy-3,3'-dibenzaldéhydes (VI)*

n	Formule brute	F. °C	Rdt ^{a)} %	Calculé		Trouvé	
				% C	% H	% C	% H
5	C ₁₀ H ₂₀ O ₄	50–51	49	73,06	6,45	73,22	6,69
6	C ₂₀ H ₂₂ O ₄	78–80	56	73,60	6,79	73,54	6,99
8	C ₂₂ H ₂₆ O ₄	62–64	36	74,55	7,39	74,28	7,58
10	C ₂₄ H ₃₀ O ₄	61–64	51	75,36	7,91	75,13	8,10

^{a)} Après une recristallisation.

3. *Dianiles des polyméthylénedioxy-3,3'-dibenzaldéhydes (III)*. On dissout 0,05 mole de polyméthylénedioxy-3,3'-dibenzaldéhyde dans 20 à 30 ml d'éthanol absolu bouillant, ajoute 9,56 ml (0,105 mole) d'aniline et laisse bouillir pendant 15 min. Le dianile se sépare sous forme d'une huile qui se solidifie généralement par refroidissement ou, dans le cas de III, n = 5, après 1–2 jours

⁷⁾ M. FREUND & F. BECKER, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1538 (1903).

⁸⁾ L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 46, 2639 (1924); L. J. BRADY, Analyt. Chemistry 20, 1033 (1948).

à la glacière. Pour la recristallisation, on utilise l'éthanol pour III, $n = 5, 6$ et 8 , et l'acétone pour III, $n = 10$ (Tabl. 2).

Tableau 2. Dianiles des polyméthylènedioxy-3,3'-dibenzaldéhydes (III)

<i>n</i>	Formule brute	F. °C	Rdt ^{a)} %	Calculé % N	Trouvé % N
5	C ₃₁ H ₃₀ O ₂ N ₂	72-73	70	6,05	6,20
6	C ₃₂ H ₃₂ O ₂ N ₂	83-85,5	73	5,88	5,90
8	C ₃₄ H ₃₆ O ₂ N ₂	78,5-80	79	5,55	5,77
10	C ₃₆ H ₄₀ O ₂ N ₂	107-110,5	84	5,26	5,17

a) Après une recristallisation.

4. Polyméthylènedioxy-3,3'-bis-(phénylméthanols) (VII). On introduit 0,016 mole de polyméthylènedioxy-3,3'-dibenzaldéhyde dans une ampoule à hydrogénier, ajoute une pointe de spatule de nickel de RANEY et 20 ml d'éthanol absolu, puis hydrogène à température et pression ordinaires jusqu'à consommation de la quantité théorique d'hydrogène (env. 30 min). On filtre à chaud, évapore le solvant et recristallise le résidu d'abord dans l'éther n-butylique puis dans un mélange chloroforme-cyclohexane (Tabl. 3).

Tableau 3. Polyméthylènedioxy-3,3'-bis-(phénylméthanols) (VII)

<i>n</i>	Formule brute	F. °C	Rdt ^{a)} %	Calculé		Trové	
				% C	% H	% C	% H
5	C ₁₉ H ₂₄ O ₄	97 -98,5	57	72,13	7,64	71,63	7,46
6	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	94,5-96,5	66	72,70	7,93	72,85	8,05
8	C ₂₂ H ₃₀ O ₄	99 -100	70	73,71	8,44	73,86	8,58
10	C ₂₄ H ₃₄ O ₄	102 -103,5	60	74,58	8,87	74,52	9,00

a) Après une recristallisation.

5. Polyméthylènedioxy-3,3'-bis-(*N*-phényl-benzylamines) (VIII). On met en suspension 0,001 mole de dianile III dans 20 ml d'éthanol absolu et hydrogène à température et pression ordinaires en présence de noir de palladium (0,1 g PdO). Lorsque l'hydrogénéation est terminée (5-15 h suivant les cas), on chasse l'éthanol sous pression réduite, reprend par 20 ml d'acétate d'éthyle bouillant, filtre à chaud, évapore le solvant et recristallise dans l'éthanol absolu (Tabl. 4).

Tableau 4. Polyméthylènedioxy-3,3'-bis-(*N*-phényl-benzylamines) (VIII)

<i>n</i>	Formule brute	F. °C	Rdt ^{a)} %	Calculé		Trové	
				% C	% H	% C	% H
5	C ₃₁ H ₃₄ O ₂ N ₂	56 -58	60	79,79	7,35	79,64	7,41
6	C ₃₂ H ₃₆ O ₂ N ₂	99 -100	78	79,96	7,55	79,96	7,49
8	C ₃₄ H ₄₀ O ₂ N ₂	89 -90,5	74	80,27	7,93	80,15	7,99
10	C ₃₆ H ₄₄ O ₂ N ₂	91,5-93	63	80,55	8,26	80,77	8,16

a) Après une recristallisation.

SUMMARY

m,m'-Polymethylenedioxy-dibenzaldehydes (VI, $n = 5, 6, 8, 10$) are prepared from sodium *m*-formylphenoxide and the appropriate polymethylene dibromides. The synthesis of the corresponding benzylidene-anilines (III), benzyl alcohols (VII) and benzylanilines (VIII) is also described.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université