



PONTIFICIA  
ACADEMIA  
SCIENTIARVM

# COMMENTARII

---

Vol. II

N. 60

---

M. LORA - TAMAYO

## LES DI- ET TRIAZOLINDIONES COMME PHILODIENES

EX AEDIBVS ACADEMICIS IN CIVITATE VATICANA



PONTIFICIA  
ACADEMIA  
SCIENTIARVM

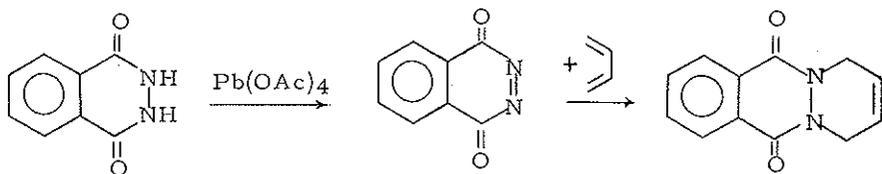
## LES DI- ET TRIAZOLINDIONES COMME PHILODIENES

M. LORA-TAMAYO

*Académicien Pontifical*

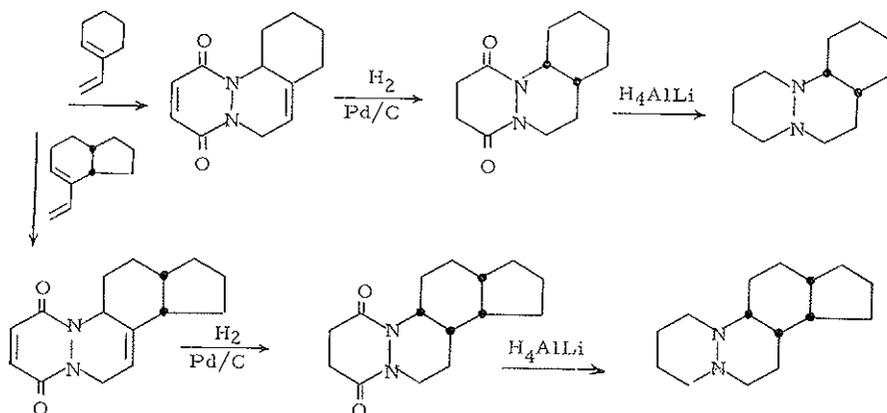
SUMMARIUM — Synthesis, numquam antea facta, inter composita polycyclica et heteroatomos possibilis fit adhibendo reactionem Diels-Alder inter composita heterocyclica azotata (uti sunt 1, 2, 4 triazin-3-5-dion et pyrazolin-diones monosubstituti), qui ut philodienes operantur, et nonnullos dienes, acyclicos et cyclicos.

Dans un rapport présenté à la dernière séance de cette Académie nous avons résumé nos travaux sur l'emploi des diazochinones dans la synthèse de composés hétéropolycycliques au moyen d'une addition Diels-Alder.



Note présentée le 14 Avril 1972 au cours de la Session Plénière de l'Académie Pontificale des Sciences.

Parmi ces composés nous avons réussi à obtenir des dérivés de cyclopentanperhydrophénantrene, compte tenu de son importance au point de vue de sa relation avec des produits dans le domaine des azastéroïdes. On a employé comme modèles le vinylcyclohexene et le vinylhydrindene en réaction avec la pyridacindione et la phthalacindione.<sup>1</sup>

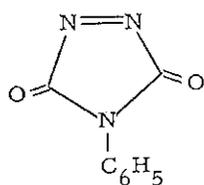


La synthèse des diazadiones est accomplie par oxidation de l'hydracide avec tétracétate de plomb à 0° ou hypochlorite de tertbutyl à 70° et on fait l'addition du diene « in situ » parce que les philodienes sont très peu stables. On a constaté, dans tous les cas, l'obtention de l'adduct ou moyen de son analyse, IR et RMN.

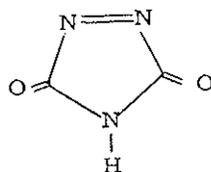
Dans les cas considérés nous avons obtenus des diazaphénantrenes avec les atomes de N parmi les rings A et B; mais dans la planification de nos recherches on jugeait d'intérêt aussi les dérivés cyclopentanéphénantréniques avec des atomes de N parmi C et D. C'est l'origine de l'emploi des di- et triazolindiones comme philodienes.

Les 1, 2, 4-triazolin- 3, 5-diones substitués dans la position 4 (I) sont déjà connus comme excellents philodienes (2, 3, 4) mais

le composé non substitué (II) n'a pas été identifié ni étudié, par conséquence, à ce point de vue.

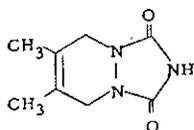


I

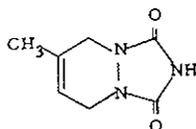


II

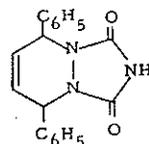
On ne l'a pas isolé, mais on a réussi à obtenir les adducts avec 2, 3-diméthyl-1, 3-butadiène, isoprène, 1, 4-diphényle-1, 3-butadiène,  $\alpha$ -phélandrène, cyclopentadiène et 1-vinylcyclohexène avec un rendement moyen de 60 pour 100.



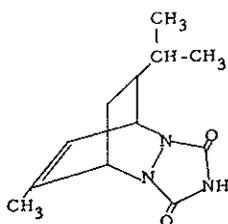
p. f. 216-217°  
(benzène)



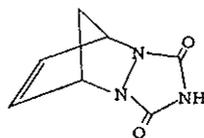
p. f. 204-206°  
(benzène)



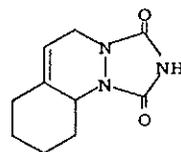
p. f. 284-285°  
(alcool)



p. f. 174-175°  
(eau)



p. f. 214-216°  
(alcool)

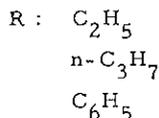
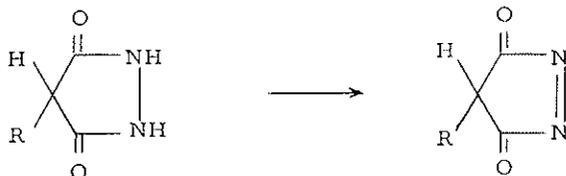


p. f. 181-183°  
(eau)

L'adduct avec vinylcyclohexène constitue le principe pour des structure de triazacyclopentène-perhydro-phénantrene.

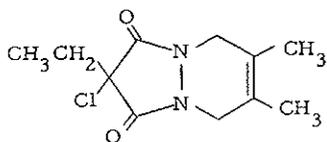
DIENE	P.f.	ANALYSE					
		Calculé			Trouvé		
		C	H	N	C	H	N
2, 3-Diméthylbutadiene	216-7°	53,03	6,07	23,20	52,89	6,10	23,41
2, 3-Diphénylbutadiene	284-5°	70,81	4,91	13,77	70,49	4,92	14,00
Isoprène	204-6°	50,20	5,39	25,18	50,56	5,48	25,20
Cyclopentadiene	214-6°	51,10	4,28	25,48	49,83	4,48	25,55
$\alpha$ -Phélandrene	174-5°	61,27	7,23	17,87	61,03	7,25	18,03
1-Vynil-cyclohexene	181-3°	57,97	6,32	20,28	58,16	6,38	20,30

En ce qui concerne les pyrazolindiones, on a éprouvé déjà le caractère philodiénique des dérivés 4, 4-disubstitués, mais on n'a pas étudié les dérivés monosubstitués, (III) qui permettraient la synthèse des diazacyclopentanperhydrophynantrene avec seulement les deux atomes de N parmi C et D.

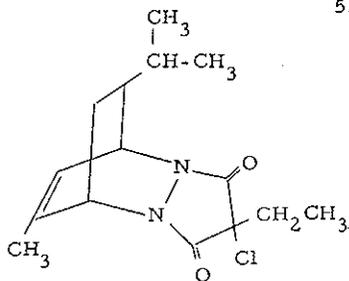


(III)

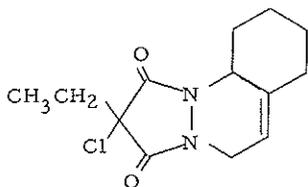
Quand on fait l'oxydation des hydracides avec l'hypochlorite de tertbutyl en présence des dienes, les mêmes que dans les cas précédents, on obtient les adducts avec l'hydrogène substitué par Cl dans la position 4.



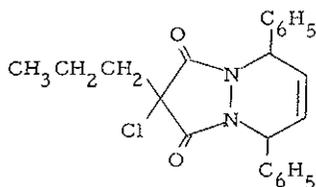
p. f. 85-86° (eau)



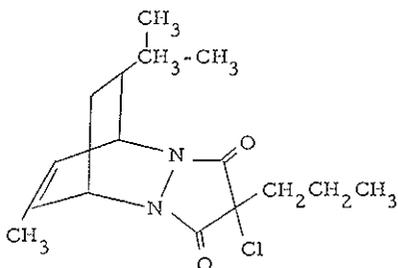
p. f. 135-136° (eau)



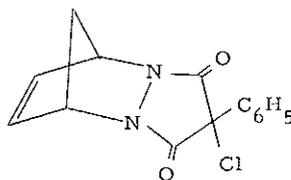
p. f. 131-132° (alcohol)



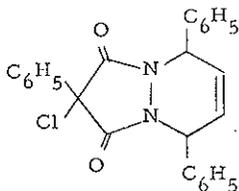
p. f. 96-98° (eau)



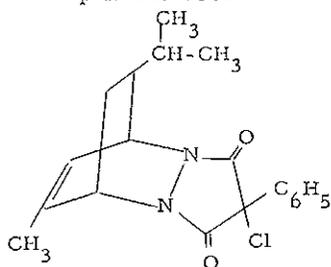
p. f. 120-122° (alcohol)



p. f. 148-150° (méthanol)



p. f. 159-160° (alcohol)



p. f. 162-163° (alcohol)

		ANALYSE									
R	DIENE	Calculé					Trouvé				
		C	H	N	Cl	C	H	N	Cl		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Diméthylbutadiene	54,42	6,66	11,54	14,65	54,46	6,24	11,57	14,63		
»	$\alpha$ -Phélandrene	57,61	6,72	8,96	11,33	57,65	6,96	9,18	11,32		
»	Vinylcyclohexene	58,12	6,39	10,53	13,21	58,18	6,33	10,43	13,18		
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1, 4-Diphénylbutadiene	69,40	5,52	7,36	9,30	69,42	5,63	7,28	9,37		
»	$\alpha$ -Phélandrene	61,85	7,40	9,03	11,40	62,01	7,30	9,08	11,70		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopentadiene	61,22	4,00	10,20	12,90	61,41	4,07	10,50	13,05		
»	1, 4-Diphénylbutadiene	72,30	4,58	6,75	8,54	72,60	4,68	6,77	8,74		
»	$\alpha$ -Phélandrene	66,20	6,09	8,13	10,27	65,95	6,16	8,41	10,06		

The I. R. montre deux bandes à 1750 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations de tension des groupes  $\text{C}=\text{O}$ ) et on ne trouve pas la bande N-H de l'hydracide original.

The R.M.N. spectre montre un signal de 6 ppm (protons oléphiniques) et un autre à 4 et 5 ppm (protons allyliques) prochains aux atomes de N. On ne trouve pas le signal du proton qui a été substitué par Cl.

Nous n'avons pas obtenu l'hydracide malonique pour aboutir à des dérivés avec  $\text{R}=\text{H}$ .

#### REFERENCES

- [1] BRAÑA M. F., LORA-TAMAYO M., NAVARRO P. y SORO J. L., *Tetrahedron Letters*, 1523 (1969).
- [2] STICKLER J. C. y PIRKLE, J. *Org. Chem.*, 31, 3444 (1965).
- [3] COOKSON, GILANI y STEVENS, *Tetrahedron Letters*, 6151 (1962).
- [4] SAUER y SCHRÖDER, *J. Chem. Soc. (C)*, 1905 (1967).