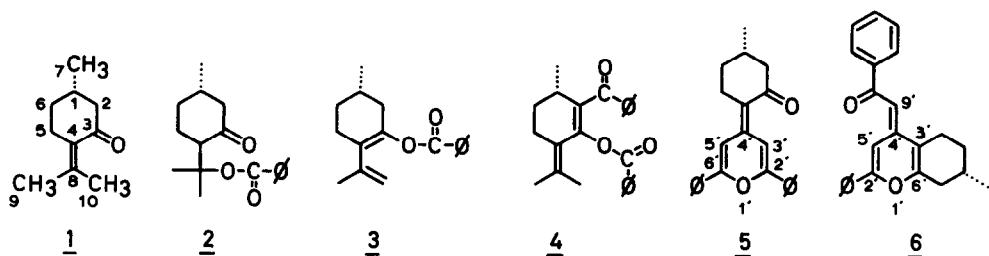


SYNTHESES DE METHYLENE-4 PYRANNES*

P. Crabbé, E. Díaz, J. Haro, G. Pérez, D. Salgado et E. Santos
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
México 20, D.F., Mexique

(Received in France 13 November 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

L'action du chlorure de benzoyle sur la d-pulégone 1 en présence de t-amylate de sodium conduit à un mélange réactionnel complexe. Outre la benzoxy-8 menthone 2, peu stable, [$E_{D_0,2}$ 57-58°; λ_{max} 229 nm (log ε 4,18); RMN 1,55 ppm (Me en C-9 et C-10)] (1), le benzoate d'énoïl d'isopulégone 3 [$E_{D_0,2}$ 85-87°; $[\alpha]_D + 44^\circ$; λ_{max} 231 nm (log ε 4,23); RMN 1,83 (Me en C-9), 4,87 ppm ($C=CH_2$); m/e 256 (M^+)], et le β -céto-ester 4 [$F = 110-111^\circ$; $[\alpha]_D - 149^\circ$; λ_{max} 237, 284, 308 nm (log ε 4,46, 3,79, 3,80); RMN 1,73 (Me en C-9), 1,76 (Me en C-10); m/e 360 (M^+)], on isole en faible quantité (6%) des cristaux jaune-intense [$F = 167-168^\circ$; $[\alpha]_D + 85^\circ$; λ_{max} 233, 295, 408 nm (log ε 4,18, 4,19, 4,50); m/e 342 (M^+)]. Le spectre de RMN présente deux signaux, l'un à 6,19 ppm et l'autre à 9,0 ppm, correspondant chacun à un proton (en plus du méthyle secondaire et de 10 H aromatiques). Les propriétés spectrales, ainsi qu'un ensemble de réactions chimiques (2) qui soulignent la stabilité du produit, nous ont conduits à envisager la formule 5 ou 6 pour ce composé.



* Adresser la correspondance à P.C. Syntex, S.A. - Apartado Postal 10-820, Mexico 10, D.F., Mexique.

Un mémoire rapporte la préparation de diphenyl-2,6 méthylène-4 pyrannes par réaction des aroylméthylénetriphénylphosphoranes sur les cétènes (3). La synthèse du composé 5 a donc été entreprise afin de décider à quelle structure correspondait le produit jaune ($F = 167\text{--}168^\circ$).

La réaction entre la carbéthoxy-2 méthyl-5 cyclohexanone 7 et le benzoylméthylénetriphénylphosphorane 8 dans le xylène à reflux (180 h.), livre l'oxyde de triphénylphosphine ainsi que trois produits. La chromatographie permet d'isoler 59% de la tétrahydroflavone méthylée 9 [$F = 134\text{--}135^\circ$; λ_{\max} 229, 274-5 nm ($\log \epsilon$ 4,15, 4,40); RMN 6,70 ppm (H en C-3); m/e 240 (M^+)] (3). Le deuxième composé (9%) est un produit cristallin jaune [$F = 172\text{--}173^\circ$; λ_{\max} 221, 244, 280-5 (inf.) 306-8, 408 nm ($\log \epsilon$ 4,30, 4,17, 4,05, 4,19, 4,38); m/e 342 (M^+)], dont le spectre de RMN est caractérisé par un doublet à 6,65 ppm ($J \approx 2$ Hz) attribué au proton vinylique en C-5' couplé avec celui de la position 3', en accord avec la structure diphenyl-2',6' méthylène-4' pyrannique 5 (4). La troisième substance (8%) est identique (les propriétés optiques mises à part) au produit jaune ($F = 167\text{--}168^\circ$) obtenu à partir de la d-pulégone 1. La structure 6 lui est attribuée sur la base de ses propriétés spectrales (voir ci-dessus). De surcroît, le déblindage considérable du proton vinylique en position 5' (9,0 ppm), dû au carbonyle, permet d'établir la géométrie indiquée sur la formule 6 pour la liaison éthylénique entre C-4' et C-9'.

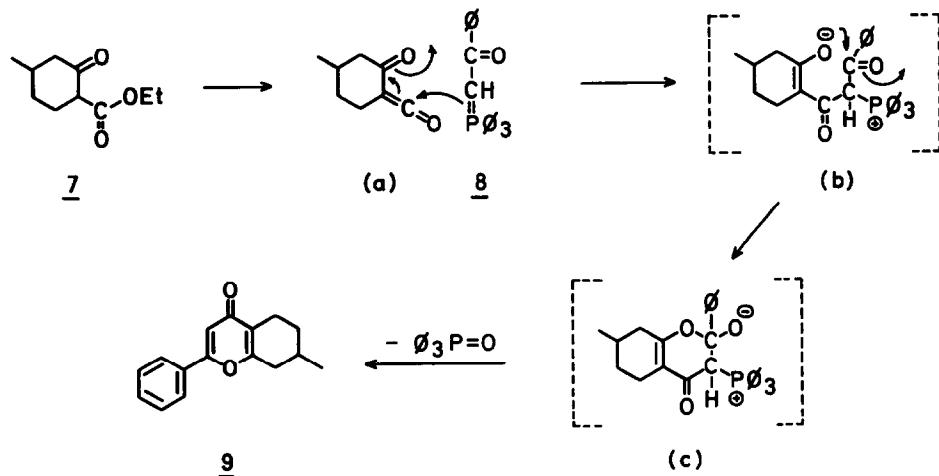


Schéma I

Une hypothèse de mécanisme réactionnel, faisant état de ces observations, est indiquée sur les schémas I et II. Le schéma I suggère le passage par les intermédiaires (b) \longrightarrow (c) conduisant à 9 (3). Par ailleurs, le schéma II montre que l'intermédiaire allénique (e) est susceptible de réagir avec une seconde molécule de benzoylméthylénetriphénylphosphorane 8 selon soit A, soit B, pour conduire respectivement aux isomères 5 ou 6.

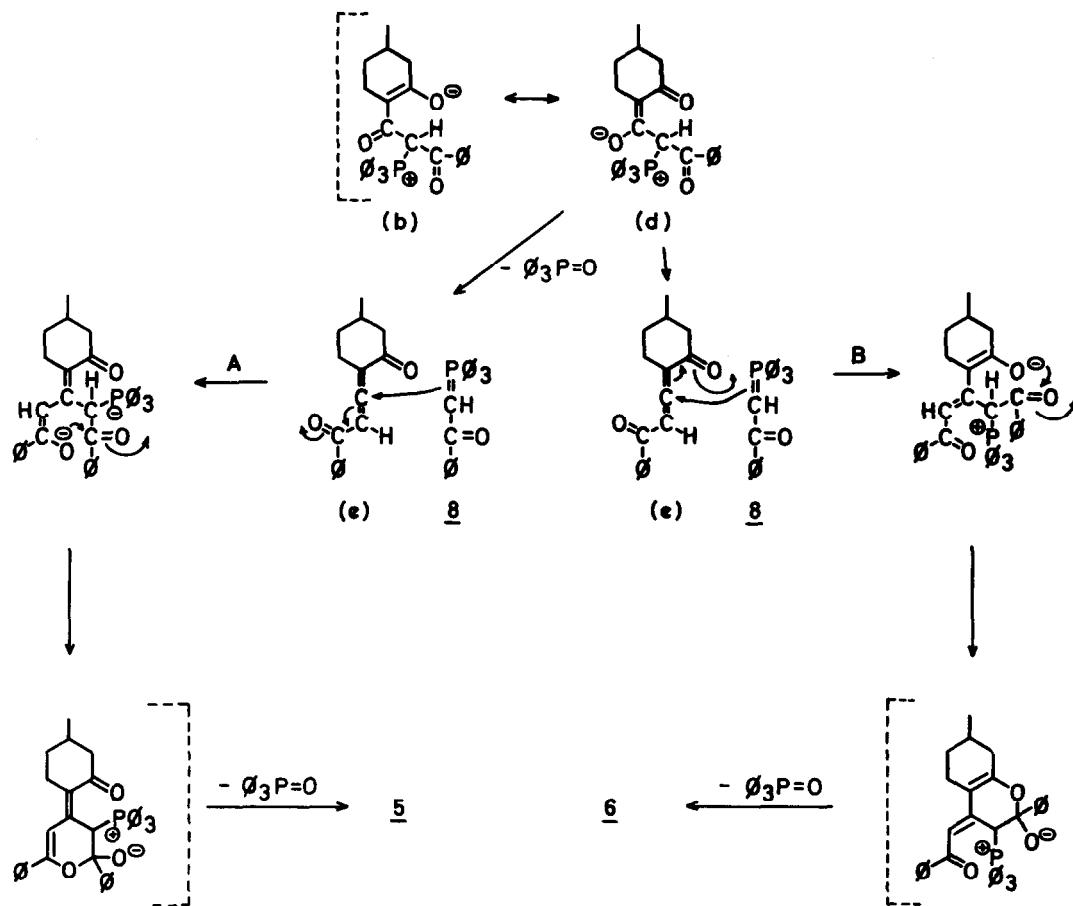


Schéma II

En résumé, ce travail décrit la préparation et établit la structure ainsi que la stéréochimie du dérivé méthylénepyrrannique 6. Ce produit est vraisemblablement formé à partir de la pulégone 1 par condensation des anions en C-9 et en C-10 avec le groupe benzoyle, suivie de cyclisation d'une dicétone-1-5 (5), impliquant le carbonyle de la cyclohexanone, comme l'indique le schéma réactionnel III. De surcroît, on montre que la réaction entre un aroylméthylénetriphénylphosphorane et un β -céto-ester peut conduire non à deux, mais à trois produits de réaction dont deux sont des aroylméthylène-4 pyrannes substitués, isomères.

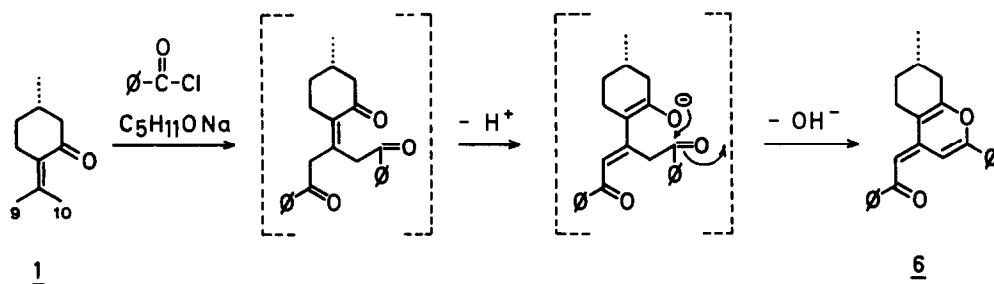


Schéma III

Bibliographie

- (1) Tous les composés ont donné des analyses élémentaires satisfaisantes; les propriétés spectrales sont en accord avec les structures proposées.
- (2) Manuscrit en préparation.
- (3) H. Strzelecka et M. Simalty-Siemiatycki, Compt. Rend., 260, 3989 (1965).
- (4) J. Jonas, W. Derbyshire et H.S. Gutowsky, J. Phys. Chem., 69, 1 (1965); M. Dupré, M.L. Filleux-Blanchard, M. Simalty et H. Strzelecka, Compt. Rend., 268, 1611 (1969).
- (5) J. Wolinsky et H. Schoen Hauer, J. Org. Chem., 34, 3169 (1969).