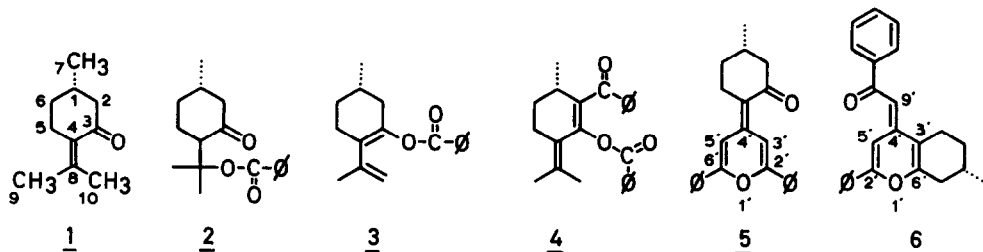


SYNTHESES DE METHYLENE-4 PYRANES\*

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-amy-  
late de sodium conduit à un mélange réactionnel complexe. Outre la benzoyl-  
oxy-8 menthone 2, peu stable, [ $E_b_{0,2}$  57-58°;  $\lambda_{max}$  229 nm (log  $\epsilon$  4,18); RMN  
1,55 ppm (Me en C-9 et C-10)] (1), le benzoate d'énol d'isopulégone 3 [ $E_b_{0,2}$   
85-87°;  $[\alpha]_D + 44^\circ$ ;  $\lambda_{max}$  231 nm (log  $\epsilon$  4,23); RMN 1,83 (Me en C-9), 4,87 ppm  
(C=CH<sub>2</sub>); m/e 256 (M<sup>+</sup>)], et le  $\beta$ -céto-ester 4 [F = 110-111°;  $[\alpha]_D - 149^\circ$ ;  
 $\lambda_{max}$  237, 284, 308 nm (log  $\epsilon$  4,46, 3,79, 3,80); RMN 1,73 (Me en C-9), 1,76  
(Me en C-10); m/e 360 (M<sup>+</sup>)], on isole en faible quantité (6%) des cristaux  
jaune-intense [F = 167-168°;  $[\alpha]_D + 85^\circ$ ;  $\lambda_{max}$  233, 295, 408 nm (log  $\epsilon$  4,18,  
4,19, 4,50); m/e 342 (M<sup>+</sup>)]. 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 pro-  
duit, 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 pyranes par réaction des aroylméthylènetriphénylphosphoranes sur les cétènes (3). La synthèse du composé 5 a donc été entreprise afin de décider à quelle structure correspondait le produit jaune ( $F = 167-168^\circ$ ).

La réaction entre la carbéthoxy-2 méthyl-5 cyclohexanone 7 et le benzoylméthylènetriphénylphosphorane 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 [ $F = 134-135^\circ$ ;  $\lambda_{\max}$  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 [ $F = 172-173^\circ$ ;  $\lambda_{\max}$  221, 244, 280-5 (infl.) 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 ( $J \cong 2$  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' pyranique 5 (4). La troisième substance (8%) est identique (les propriétés optiques mises à part) au produit jaune ( $F = 167-168^\circ$ ) 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'.

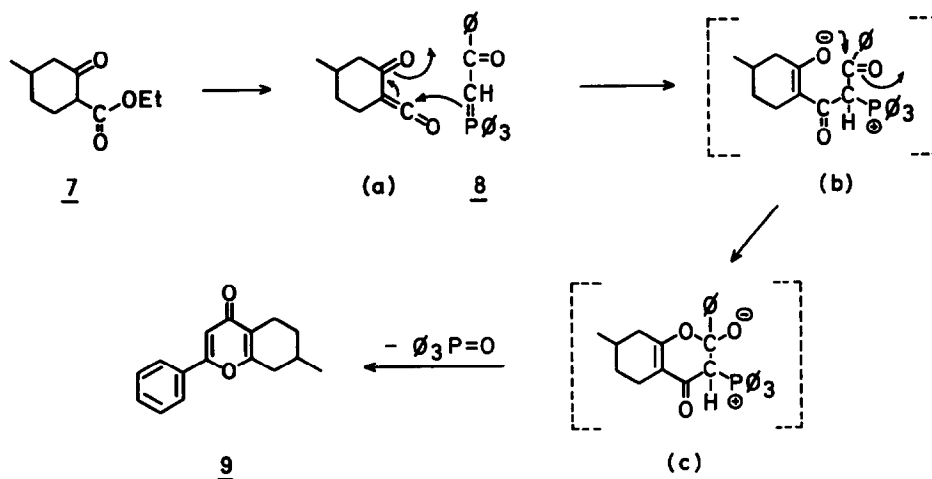


Schéma I

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 benzoylméthylènetriphénylphosphorane 8 selon soit A, soit B, pour conduire respectivement aux isomères 5 ou 6.

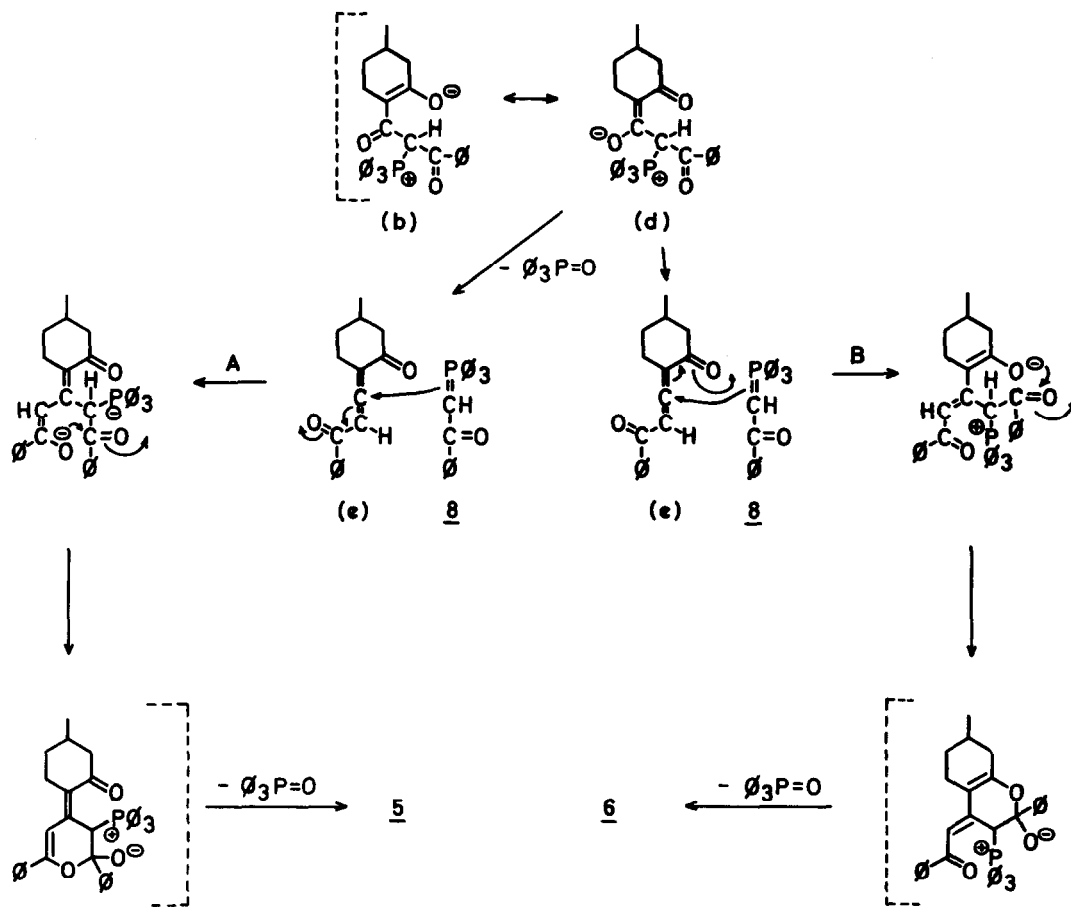


Schéma II

En résumé, ce travail décrit la préparation et établit la structure ainsi que la stéréochimie du dérivé méthylène-pyrannique 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 aroylméthylènetriphénylphosphorane et un  $\beta$ -céto-ester peut conduire non à deux, mais à trois produits de réaction dont deux sont des aroylméthylène-4 pyranes substitués, isomères.

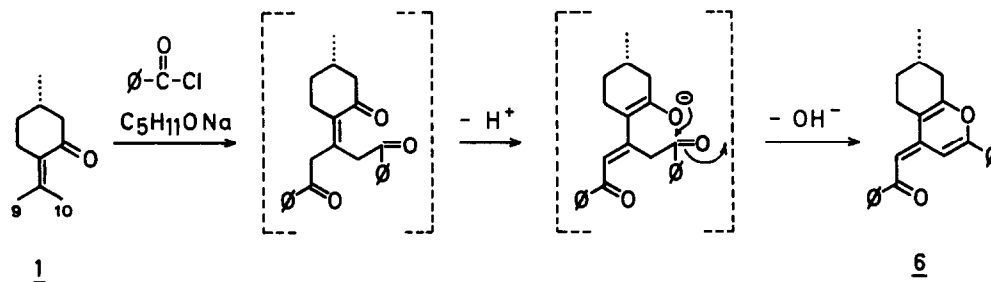


Schéma III

#### 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).