

Marie-Claude Bellassoued-Fargeau et Pierre Maitte*

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université Pierre et Marie Curie,

4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Reçu le 11 Avril 1984

L'addition de la phénylvinylcétone sur l'aldéhyde salicylique en milieu basique conduit toujours à un mélange de benzoyl-3 chromanol-4 et de benzoyl-3 2*H*-chromène. Les structures de ces composés sont déterminées par spectroscopie ir et rmn.

J. Heterocyclic Chem., **22**, 45 (1985).

Dans le cadre de nos recherches sur les préparations de benzopyrannopyranes par cycloaddition [1], nous avons été amenés à préparer le benzoyl-3 2*H*-chromène.

Ce chromène est décrit dans la littérature; T. Shimizu [2] l'obtient avec un rendement de 33% par réaction du bromure de phénylmagnésium sur le cyano-3 2*H*-benzopyranne; C. D. De Boer [3] réalise la condensation directe de la phénylvinylcétone sur l'aldéhyde salicylique en milieu basique; le rendement n'est pas indiqué.

Nous avons repris cette deuxième méthode qui semblait a priori conduire directement au benzoylchromène désiré (schéma 1) de façon simple et rapide.

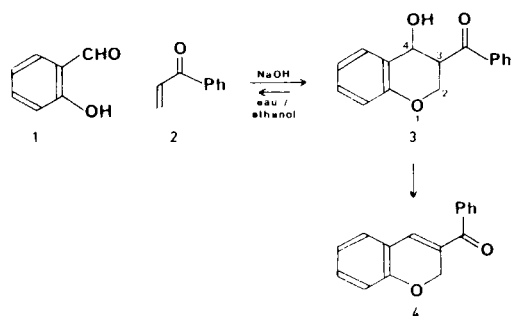


Schéma 1

En fait, en se plaçant dans les conditions expérimentales décrites par C. D. De Boer [3], nous avons observé qu'à côté de l'énone attendue **4**, il se formait du benzoyl-3 chromanol-4 (**3**), qui constitue environ 40% du mélange brut.

Cette note décrit la séparation et la caractérisation du benzoylchromanol **3** ainsi que sa déshydratation en benzoylchromène **4**.

Le produit brut de la réaction a été recristallisé dans le méthanol, ce qui a permis de séparer le benzoylchromanol du benzoylchromène.

La condensation cyclisante entre l'aldéhyde salicylique et la phénylvinylcétone conduit à deux couples de diastéréoisomères **3a** (*R* R**) et **3b** (*R* S**). Dans le schéma 2, nous avons choisi de représenter par exemple dans leurs conformations limites demi chaise en équilibre les diastéréoisomères **3a** (3*S*, 4*S*) et **3b** (3*S*, 4*R*).

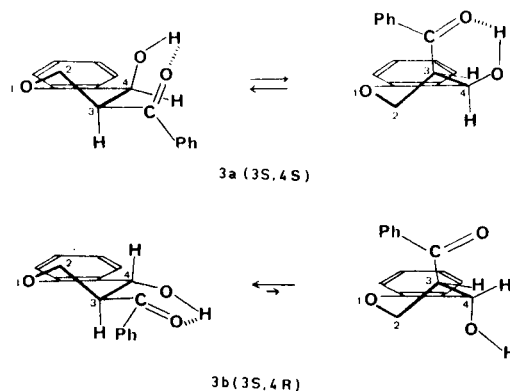


Schéma 2

Dans le cas du chromanol **3a**, les deux conformations sont également possibles car toutes deux stabilisées par liaison hydrogène. Dans le cas du chromanol **3b**, l'équilibre conformationnel est en faveur de la structure possédant les groupements oxhydrile et benzoyle en position pseudo équatoriale, qui est la seule où il puisse y avoir une liaison hydrogène; les protons en -3 et -4 sont alors pseudo axiaux. La rmn ¹H, grâce à la valeur de 7 Hz observée pour le couplage entre les hydrogènes H₃ et H₄ nous permet alors d'identifier le benzoylchromanol obtenu comme étant le composé **3b** (*R* S**). La rmn ¹³C nous confirme que l'on a bien uniquement le chromanol **3b**: les déplacements chimiques observés concordent avec ceux déjà observés par C. H. Heathcock [4] sur des β-cétols substitués par des groupements phényles.

Si donc le chromanol isolé du milieu réactionnel basique est uniquement constitué par le composé **3b**, nous pouvons penser que le chromène **4** présent dans ce même milieu provient seulement de son diastéréoisomère **3a**, chez qui l'élimination d'eau peut se faire par un processus *trans*-diaxial. Nous n'avons pu obtenir la déshydratation du cétol **3b** en chromène **4** que par chauffage en présence d'acide *p*-toluène sulfonique.

Le présent travail montre que la méthode décrite par C. D. De Boer [3] pour préparer le benzoyl-3 chromène conduit en fait à un mélange des benzoyl-3 chromanols-4 diastéréoisomères dont seul le couple (*R* R**) se déshydrate spontanément dans le milieu.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de rmn ont été pris sur appareil Varian A 60 A pour le proton et sur appareil Varian XL 100 pour le carbone; les déplacements chimiques sont exprimés en ppm en prenant le TMS comme référence interne. Les spectres ir ont été enregistrés sur appareil Beckman IR 20.

Benzoyl-3 chromanol-4 (3).

La méthode de C. D. De Boer a été utilisée [3]: Au mélange de 12,2 g d'aldéhyde salicylique (0,1 mole), 50 cm³ d'éthanol, 50 cm³ d'eau et 0,8 g de soude, on ajoute goutte à goutte 13,2 g de phénylvinylcétone 2 (0,1 mole) [5] sous vigoureuse agitation. On abandonne à la température ambiante, toujours sous agitation; des cristaux apparaissent et après 5 jours, on récupère par filtration 9,5 g d'un mélange de benzoylchromanol 3 et de benzoylchromène 4. Le filtrat est extrait au chlorure de méthylène; la phase organique est séchée sur sulfate de sodium et évaporée: on isole encore 15 g du mélange précédent. Les 24,5 g de produit brut ainsi obtenu contiennent 40% de chromanol 3 et 60% de chromène 4. Ces pourcentages sont déterminés par rmn ¹H en se basant sur l'intégration des signaux des protons H₂, H₃ et H₄ du chromanol et celle des signaux des protons H₂ du chromène.

La cristallisation fractionnée dans le méthanol permet d'isoler le chromanol 3 pur: en effet, celui-ci précipite alors que le chromène 4 reste en solution, F = 125°; ir (nujol): ν cm⁻¹ 3490 (OH libre), 3390 (OH chélaté), 1670 (C=O libre), 1620 (C=O) chélaté; rmn ¹H (deutériochloroforme): δ = 3,35 à 3,58 (2 raies, 1H, H de OH, J_{OH-H₄} = 6 Hz), 3,68 à 4,46 (massif, 3H, H en -2, -3), 4,98 à 5,40 (3 raies, 1H H en -4, J_{H₃-H₄} = 7 Hz), 6,65 à 8,06 (massif, 9H, H aromatiques); rmn ¹³C (deutériochloroforme): δ = 49,0 (C₃), 65,8 (C₂), 66,3 (C₄), 116,4 à 153,7 (C aromatiques),

199,2 (C=O).

Anal. Calculé pour C₁₆H₁₄O₃: C, 75,57; H, 5,55. Trouvé: C, 75,50; H, 5,62.

Benzoyl-3 2H-chromène (4).

On dissout 20 g dumélange brut des composés 3 et 4 dans 250 cm³ de benzène et on chauffe à reflux en présence d'acide paratoluènesulfonique. L'élimination de l'eau se fait dans un appareil de Dean et Stark. La réaction terminée on neutralise au carbonate de potassium, chasse le solvant et obtient ainsi 18,3 g de chromène 4, dont la recristallisation dans le méthanol fournit 15,5 g de composé pur. Le rendement calculé à partir de l'aldéhyde salicylique est de 80%, F = 69° (littérature: 60-61° [3]).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] M. C. Bellassoued-Fargeau et P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, sous presse.
- [2] T. Shimizu, Y. Hayashi, K. Yamada, T. Nishio et K. Teramura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 217 (1981).
- [3] C. D. De Boer, *J. Org. Chem.*, **39**, 2426 (1974).
- [4] C. H. Heathcock, M. C. Pirrung et J. E. Sohn, *J. Org. Chem.*, **44**, 4294 (1979).
- [5] C. Mannich et G. Heilner, *Chem. Ber.*, **55**, 356 (1922).

English Summary.

Reaction between phenylvinylketone and salicylaldehyde under basic conditions gave a mixture of 3-benzoyl-4-chromanol and 3-benzoyl-2H-chromene. Their structures were determined on the basis of analytical and spectroscopic data.