

STRUCTURES ET CONFIGURATIONS
DE PENTÈNEDIONES-1,5 DÉRIVÉES DE SELS DE PYRYLIUMS

Guy RIO et Yves FELLION

Laboratoire de Chimie organique des Hormones.

Collège de France, Paris.

(Received 31 August 1962)

La structure des "pseudobases" correspondant aux sels de pyryliums a été démontrée dans quelques cas par spectrographie UV et IR ¹; il s'agit de pentènediones-1,5. La configuration de ces corps ne semble pas avoir été précisée, à notre connaissance.

1) L'isolement d'un cétoénol, II, par hydrolyse douce de sels de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium, I, et son isomérisation thermique en dicétone, III, ², nous ont incités à examiner la structure des deux substances isomères qui dérivent des sels de tétraphényl-2,3,4,6 pyrylium, VI. Il s'agirait ³, pour l'une, F. 112-113°, provenant de l'hydrolyse (eau + éther, à l'ébullition), d'un "cétoénol", IV, et pour l'autre, F. 142-143°, de la dicétone tautomère, V. Cependant, les conditions de l'isomérisation de ce "cétoénol" en dicétone (CH₃ONa en méthanol) étant inhabituelles, on pouvait douter de la structure cétoénolique proposée pour la première substance.

¹ Voir notamment: J.A. BERSON, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 358 (1962).

² J.-J. BASSELIER, Ann. Chim. [13], **6**, 1131 (1961).

³ W. DILTHEY et T. BÖTTLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **52**, 2040 (1919).

Effectivement, celle-ci n'est pas un cétoénol; les deux substances sont les isomères cis et trans de la tétraphényl-1,2,3,5 pentène-2 dione-1,5, VII et VIII. Les spectres UV, IR et de RMN sont en accord avec ces structures:

- VII, F_{inst} 113-114°. -UV (éthanol); λ_m 248m μ (ϵ 34000), inflexion vers 290m μ (ϵ 6000), IR (CHCl₃): pas d'absorption vers 3500cm⁻¹, ν (C=O) 1675cm⁻¹ (CO lié à CH₂ et C₆H₅) et 1650cm⁻¹ (CO lié à C=C et C₆H₅), δ (CH₂) 1410cm⁻¹ (CH₂ en α de CO). RMN [appareil Varian, champ 56,4 MHz, solvant CDCl₃, référence interne Si(CH₃)₄]: $\tau \sim$ 2,7 ppm (H aromatiques), $\tau = 5,72$ (CH₂).

- VIII, F_{inst} 147-148°. -UV: λ_m 245m μ (ϵ 33500), inflexion vers 290m μ (ϵ 6100). IR: pas d'absorption vers 3500cm⁻¹, ν (C=O) 1675 et 1655cm⁻¹, δ (CH₂) 1410cm⁻¹. RMN: $\tau \sim$ 2,7, $\tau = 5,82$.

De plus, l'isomérisation mutuelle de ces deux dicétones se produit sous l'influence de la lumière (lampes "Episcopes" Philips, solvant benzène), la dicétone VIII étant prépondérante que l'on irradie l'une ou l'autre. Enfin, la scission par l'ozone (solvant acétate d'éthyle) donne, dans les deux cas, du benzile et du dibenzoylméthane; avec la dicétone VII, la réaction est plus rapide et donne de meilleurs rendements.

La dicétone VII avait été obtenue ⁴ par ouverture oxydante [P(OCOCH₃)₄] du cycle du tétraphényl-1,2,3,4 cyclopentène-3 diol-1,2. Cette réaction, ainsi que l'ouverture hydrolytique du cycle de l'ion tétraphényl-2,3,4,6 pyrylium, VI, dans des conditions douces, sont des réactions qui ne provoquent certainement pas d'isomérisation. On peut donc proposer la structure cis, VII, pour l'isomère

⁴ T.A. GEISSMAN et C.F. KOELSCH, J. Org.Chem., **3**, 489(1938)

l'éther méthylique énolique, XIV, de la triphényl-1,3,5 pentènedione-1,5, XI. Cette structure, XIV, a été proposée ^{6,1} pour le produit, F 142-143°, de méthylation par CH₃I du sel de sodium de la dicétone XI; son spectre UV ¹ diffère notablement de celui de XI ¹. Contrairement aux apparences, il ne s'agit pas d'un éther. En effet, ce corps est transformé par FeCl₃ en CH₃COOH en tétrachloroferrate de méthyl-3 triphényl-2,4,6 pyrylium, IX, F_{inst} 193-194°; nous avons obtenu ce même sel par cyclisation déshydrogénante par FeCl₃ de la méthyl-2 triphényl-1,3,5 pentanedione-1,5, XII ⁷.

Le corps en question est donc une dicétone; comme nous allons le voir, il s'agit de l'un des deux isomères (cis ou trans) de la méthyl-2 triphényl-1,3,5 pentène-2 dione-1,5, Xa ou Xb.

Cependant, l'hydrolyse de l'ion pyrylium IX, par une solution de NaHCO₃, vers 0°, ne donne pas cette dicétone, Xa ou Xb, mais la méthyl-2 triphényl-1,3,5 pentène-3 dione-1,5, XIII, F_{inst} 103-104°. La potasse méthanolique isomérisé celle-ci en l'autre, Xa ou Xb. Les structures de ces deux dicétones sont déduites des spectres UV, IR et de RMN:

- XIII, F_{inst} 103-104°. -UV: λ_m 240m μ (ϵ 18600), 323m μ (ϵ 12000). IR: pas d'absorption vers 3500cm⁻¹, ν (C=O) 1670 et 1650cm⁻¹, pas d'absorption vers 1410cm⁻¹.

RMN: τ =2,05 et 2,9 (H éthylénique et aromatiques), τ =3,86; 3,98; 4,12 et 4,25 (quadruplet, H tertiaire couplé avec CH₃), τ =8,39 et 8,51 (doublet, CH₃ couplé avec H tertiaire).

⁶ W. DILTNEY, J. prakt. Chem. [2], 95, 107 (1917); 101, 177 (1920).

⁷ R.D. ABELL, J. Chem. Soc., 83, 360 (1903).

- Xa ou Xb, F_{inst} 143-144°. -UV: λ_m 242m μ (ϵ 27600), inflexion vers 290m μ (ϵ 4700). IR: pas d'absorption vers 3500cm⁻¹, ν (C=O) 1680 et 1650cm⁻¹, δ (CH₂) 1415cm⁻¹. RMN: τ =2,0 et 2,94 (H aromatiques), τ =5,71 (CH₂), τ =7,97 (CH₃).

Par analogie avec le cas précédent, on peut assigner la configuration cis à la dicétone XIII. Pour son isomère, on serait tenté de proposer la configuration trans, Xb. Mais il existe des pentènediones qui ne subissent pas d'isomérisation cis-trans par les alcalis; ce sont notamment les dicétones III² et XI⁸, symétriques, et donc susceptibles de ne subir que des isomérisations cis-trans. La configuration de la dicétone F_{inst} 143-144°, Xa ou Xb, est par conséquent encore en suspens.

3) On peut conclure, d'une façon générale, que les pentènediones-1,5 provenant de l'hydrolyse douce des ions pyryliums, ou "pseudobases", et en particulier III et XI, ont toutes la configuration cis. Ces considérations rejoignent celles qui concernent les configurations des cyano-5 pentadiénones-1⁹ et des hydrazino-5 pentadiénones-1¹⁰, provenant également de l'ouverture de cycles pyryliums. Dans l'hydrolyse des ions pyryliums, la formation intermédiaire de pyranols-2^{11,6} n'a pas été démontrée. Toutefois, l'isolement du céto-énol II, relativement stable², conduit à supposer que des céto-énols analogues, mais instables, se produisent également dans d'autres cas, et qu'ils se tautomérisent très rapidement en dicétones. L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que l'hydrogène énolique vient

⁸ W. DILTHEY, J. prakt. Chem. [2], 94, 53 (1916).

⁹ A.T. BALABAN et C.D. NENITZESCU, J. Chem. Soc., 3566 (1961).

¹⁰ A.T. BALABAN, P.T. FRANGOPOL, G. MATEESCU et C.D. NENITZESCU, Bull. Soc. Chim., 298, (1962).

¹¹ W. DILTHEY, J. prakt. Chem. [2], 94, 53 (1916).

se lier au carbone voisin, qui devient ainsi le carbone saturé de la chaîne à cinq carbones de la pentènedione. On pourrait ainsi déduire, des structures des pentènediones formées par hydrolyse douce, ou de dérivés (éthers énoliques, par exemple ¹²), quel est le point d'attaque du cycle pyrylium, quand celui-ci est substitué dissymétriquement.

Les spectres IR sont dûs à l'obligeance du Professeur GUY, de Mme. HOUELLE et de M. HESPEL (Faculté de Pharmacie, Paris), et les spectres de RMN à la Direction scientifique de la Société Roussel-Uclaf (Paris.)

¹² Expériences en cours.