

SUR UNE ADDITION NUCLEOPHILE DANS LA SERIE DES SELS DE STYRYL-PYRYLIUM

M. SIMALTY (*), J. CARRETTO (**), et S. SIB (**)

(*) C.N.R.S. Groupe de Recherche "Réactivité et Mécanismes en Chimie Organique" 2, rue Henri Dunant - 94 - THIAIS

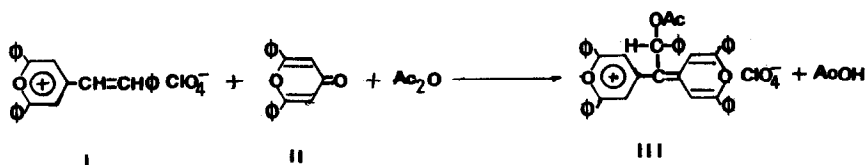
(**) Ecole Normale Supérieure - 92 - FONTENAY-aux-ROSES

(Received in France 24 February 1969; received in UK for publication 24 March 1969)

Dans les perchlorates de diphényl-2,4 styryl-6 pyrylium et de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium, la double liaison du groupement styryle est inerte vis à vis des agents électrophiles. Nous montrons ci-dessous qu'elle donne une réaction d'addition nucléophile intéressante.

Si on oppose le perchlorate de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium (I) préparé selon (1) à la diphényl-2,6 pyrone-4 (II) dans l'anhydride acétique, on isole un sel fortement coloré en bleu (rendement environ 60%) que nous avons caractérisé comme étant la pyrylocyanine $C_{44}H_{33}O_4^+$, ClO_4^- (III)

$F = 218^\circ C$; $\lambda_{max} = 404$ et 598 nm ; I R dans KBr : $\nu_{(C=O)}$: large bande avec des pics à 1725 cm^{-1} et à 1750 cm^{-1} ; $\nu_{(C10_4)}$: forte et large bande à 1080 cm^{-1} ; forte bande à 620 cm^{-1}



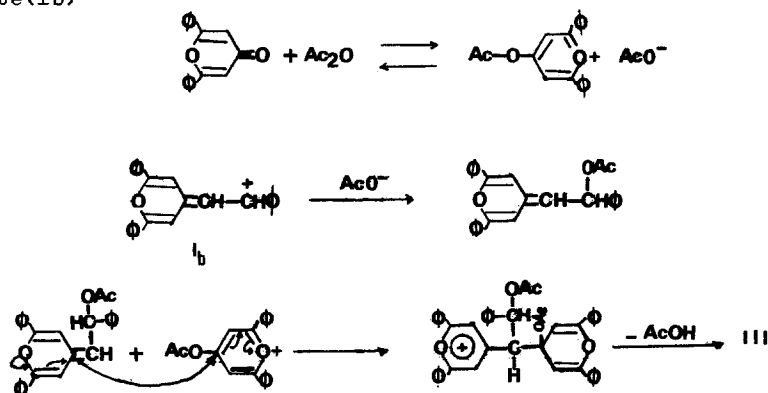
Le caractère cyaninique du composé (III) est confirmé par la protonation dans l'acide sulfurique concentré ou par l'acide perchlorique anhydre en milieu acétique (2) : il y a formation d'un dication dipyrylium $\lambda_{max} = 408$ nm. L'addition d'eau fait réapparaître le spectre de la cyanine.

Nous avons répété cette réaction sur des sels de styrylpyrylium variés et nous avons remplacé la diphényl-2,6 pyrone-4 par la diméthyl-2,6 pyrone-4. Le p-N,N diméthylaminobenzaldéhyde conduit au même type de réaction avec un

rendement de 70%. L'anhydride acétique peut être remplacé par l'anhydride propionique.

Dans tous les cas, nous avons obtenu des pyryloxyanines correspondant à l'addition du composé carbonylé et de l'ion acétate ou propionate sur la double liaison du styrylpyrylium utilisé. Les composés obtenus ont tous donné des résultats analytiques satisfaisants.

L'addition que nous venons de décrire est explicable par le caractère électrophile de la double liaison du composé (I) que montre bien la forme limite (Ib)



La diphenyl-2,6 pyrone-4 (II) attaquerait l'anhydride acétique pour former un cation acétoxy-4 pyrylium en libérant l'ion acétate et la pyryloxyanine (III) se formerait par le processus d'addition-élimination (3).

Nous nous proposons d'étudier le caractère général de la réaction des γ pyrones avec les anhydrides et les composés à double liaison déficiente en électrons.

Nous remercions vivement Melle B. TCHOUBAR pour les discussions fructueuses concernant les mécanismes réactionnels.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Simalty-Siemiatycki et R. Fugnitto, Bull. Soc. Chim. France, 1965, p. 1964.
- (2) H. Strzelecka et M. Simalty, Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 832.
- (3) K. Dimroth and K. H. Wolf, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Vol. 3, p. 402, Academic Press, New-York, 1964.