

ETUDE DE LA REACTIVITE D'UN 2H-HYDROXY-2 PYRANNE, ISOLE A PARTIR DE LA  
"PSEUDOBASE" D'UN SEL DE PYRYLIUM.

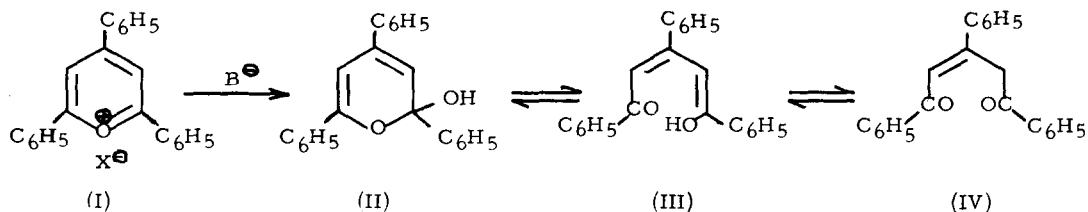
MM. Jean-Paul Griot, Jean Royer et Jacques Dreux.

Département de Chimie Organique, Laboratoire de Synthèse Organique, E. S. C. I. L.

43, Bd du 11 Novembre 1918, 69 - VILLEURBANNE - (France).

(Received in France 7 March 1969; received in UK for publication 6 May 1969)

On désigne communément sous le nom de "pseudobase" l'ensemble des composés (II), (III), (IV) provenant de l'hydrolyse basique d'un sel de pyrylium (I). Si les équilibres faisant intervenir ces composés ont été souvent signalés (1-2), la forme cyclique des "pseudobases" n'a jamais été isolée. C'est ainsi que Dilthey (3) pensait obtenir le 2H-hydroxypyranne (II) par action d'une solution aqueuse d'acétate de sodium sur le chloroferrate de triphényl-2,4,6 pyrylium (I). Plus récemment (4) des études spectrales ont montré que dans de telles conditions, c'est la structure ouverte (IV) qui se forme.



Cependant, dans la série des sels de chroménylium la forme semi acétalique a été étudiée (5) et à la suite d'études en série  $\alpha$ -pyrannique (6) nous avons été amenés à envisager la possibilité de formation des 2H-hydroxy-2 pyranne (II) à partir des sels de pyrylium (I).

Pour cela, nous avons repris l'hydrolyse du perchlorate (\*) de triphényl-2,4,6 pyrylium (I) en étudiant l'influence du pH du milieu sur la nature des produits formés. Le milieu réactionnel est constitué par des solutions tampons hydrométhanoliques (environ 50 % de méthanol) permettant le maintien d'un pH constant durant toute la réaction. L'adjonction de méthanol permet d'obtenir des rendements satisfaisants (de l'ordre de 40 %). Selon la basicité du milieu, on obtient la triphényl-1,3,5 pentène-2 dione-1,5 (IV), le 2H-hydroxy-2 triphényl-2,4,6 pyranne (II) ou un mélange de ces deux composés. Les résultats sont rassemblés dans

(\*) Le choix de cet anion a été fait en raison de la plus grande facilité d'obtention et de purification des perchlorates de pyrylium.

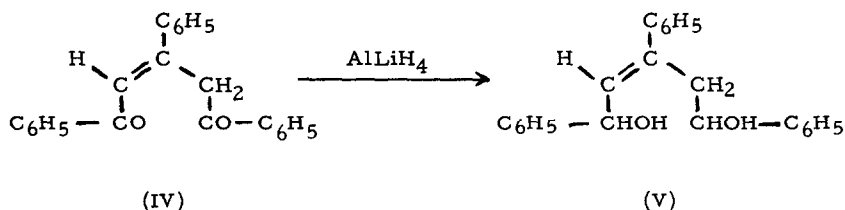
le tableau suivant :

pH :	7,5	8,85	9,85	10,35	11,35	11,80	12,48	14
II %	0	0	0	0	20	37	84	100
IV %	100	100	100	100	80	63	16	0

Après vingt quatre heures de réaction à température ambiante la dicétone (IV) est extraite à l'hexane et le 2H-hydroxypyranne (II) est séparé du sel de pyrylium n'ayant pas réagi par extraction au chloroforme. Indépendamment de cette hydrolyse signalons que la dicétone (IV) s'isomérisse en 2H-hydroxypyranne (II) en milieu acide (solution 0,5 N d'acide chlorhydrique dans le dioxane).

- hydroxy-2 triphényl-2,4,6 pyranne (II) : F = 148° ; I. R. : trois bandes à 1610 cm<sup>-1</sup> 1585 cm<sup>-1</sup> et 1575 cm<sup>-1</sup> pouvant être affectées aux doubles liaisons pyraniques et aux groupes phényles conjugués,  $\nu$  (O-H) 3400 cm<sup>-1</sup> ; U. V. :  $\lambda_{\text{max.}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 345 \text{ nm}$  ( $\epsilon$  19 500), 274 nm ( $\epsilon$  20 000), 233 nm ( $\epsilon$  14 000) ; R. M. N. (pyridine) :  $\delta = 6,29 \text{ ppm}$  un doublet pour un proton éthylénique (J = 1,4 Hz),  $\delta = 6,19 \text{ ppm}$  un doublet pour un proton éthylénique (J = 1,4 Hz),  $\delta = 5,02 \text{ ppm}$  un singulet pour un proton hydroxylique.

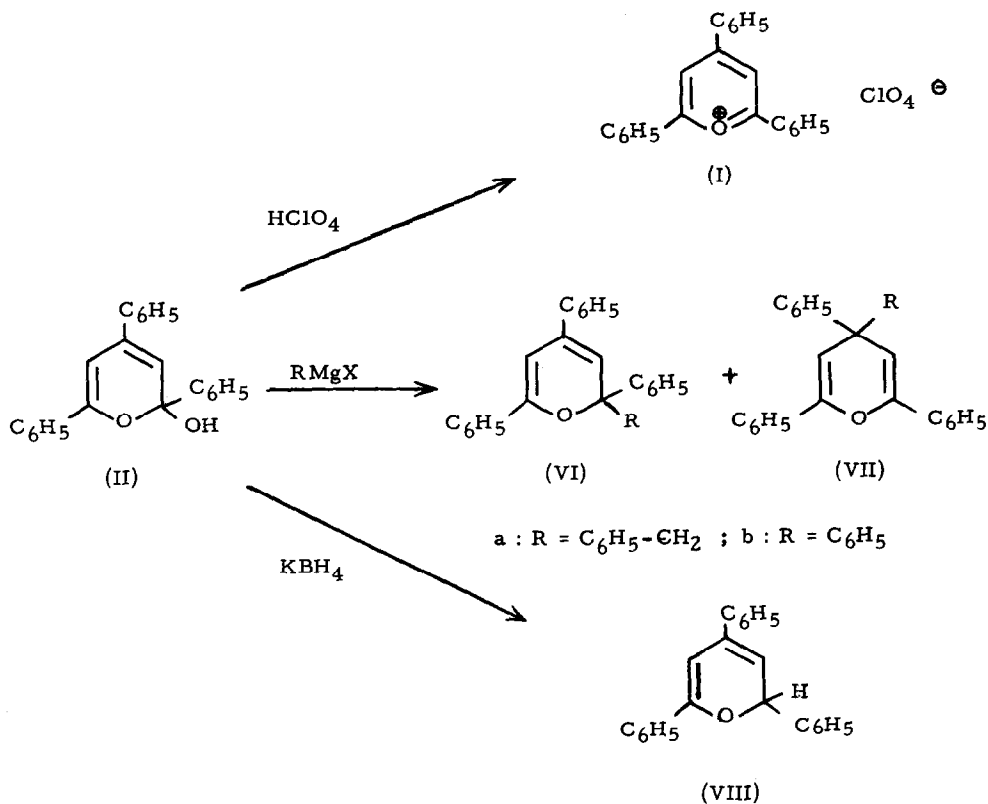
- triphényl-1,3,5 pentène-2 dione-1,5 (IV) : F = 119° ; données spectroscopiques en accord avec Berson (4) ; la configuration de cette dicétone éthylénique a été précisée en passant au glycol (V) par réduction avec l'hydrure de lithium et d'aluminium.



L'examen du spectre I. R. du triphényl-1,3,5 pentène-2 diol-1,5 (V) à faible concentration dans le tétrachlorure de carbone, fait apparaître à 3582 cm<sup>-1</sup> une bande d'hydroxyle lié correspondant à une liaison hydrogène intramoléculaire, ce qui permet d'attribuer une configuration cis au glycol éthylénique (V).

Propriétés du 2H-hydroxy-2 triphényl-2,4,6 pyranne (II).

Le 2H-hydroxy-2 triphényl-2,4,6 pyranne (II) étant le premier composé de cette série isolé, nous l'avons engagé dans un certain nombre de réactions.



L'acide perchlorique réagit avec (II) en donnant le perchlorate de pyrylium (I).

Les réactifs de Grignard conduisent à des mélanges pratiquement équimoléculaires de 2H-pyranne (VI) et de 4H-pyranne (VII) ; (VIa) et (VIIa) (7) sont obtenus avec le chlorure de benzylmagnésium, (VIb) (8) et (VIIb) avec le bromure de phénylmagnésium.

-4H-tétraphényl-2,4,4,6 pyranne (VIIb) : F = 176° ; I. R. :  $\nu$  (C = C) 1670 cm<sup>-1</sup> ; R. M. N. (deutérochloroforme) :  $\delta$  = 6,47 ppm pour deux protons éthyléniques.

L'action du borohydrure de potassium sur le 2H-hydroxypyranne (II) donne le 2H-pyranne (VIII).

-2H-triphényl-2, 4, 6 pyranne (VIII) : F = 121° ; I. R. : trois bandes à 1640 cm<sup>-1</sup>, 1585 cm<sup>-1</sup> et 1575 cm<sup>-1</sup> pouvant être affectées aux doubles liaisons pyraniques et aux groupes phényles conjugués ; U. V. :  $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 340 \text{ nm} (\epsilon = 19\,500), 265 \text{ nm} (\epsilon = 21\,750)$ .

#### REFERENCES

- (1) A. BAEYER et J. PICCARD, Ann. Chem., 384, 208 (1911).
- (2) A. BALABAN et C. NENITZESCU, Ann. Chem., 625, 74 (1959).
- (3) W. DILTHEY, J. Prak. Chem., 94, 53, (1916) ; ibid., 95, 107 (1917).
- (4) J. A. BERSON, J. Am. Chem. Soc., 74, 358 (1952).
- (5) a) H. DECKER et W. van FELLEBERG, Ann. Chem., 364, 22 (1909).  
 b) A. LÖWENBEIN et B. ROSENBAUM, Ann. Chem., 448, 223 (1926).  
 c) D. W. HILL et R. R. MELHUISH, J. Chem. Soc., 1161 (1935).
- (6) a) J. P. SCHIRMANN et J. DREUX, Bull. Soc. chim. Fr., 3896 (1967).  
 b) J. ROYER et J. DREUX, Tetrahedron Letters, 5589 (1968).
- (7) K. DIMROTH, K. WOLF et H. KROKE, Ann. Chem., 678, 138 (1964).
- (8) J. P. MONTILLIER et J. DREUX, Bull. Soc. chim. Fr., à paraître.