

FORMATION DE CARBOETHOXYMETHYLENE-4 PYRANNE A PARTIR D'ESTERS MALONIQUES OPPOSES AUX P-YLURES A CARACTERE BETAINIQUE

H. STRZELECKA, M. DUPRE et M. SIMALTY (\*)

CNRS, Groupe de Recherches n° 12, 2 rue H. Dunant - 94 - THIAIS, FRANCE

(Received in France 14 January 1971; received in UK for publication 18 January 1971)

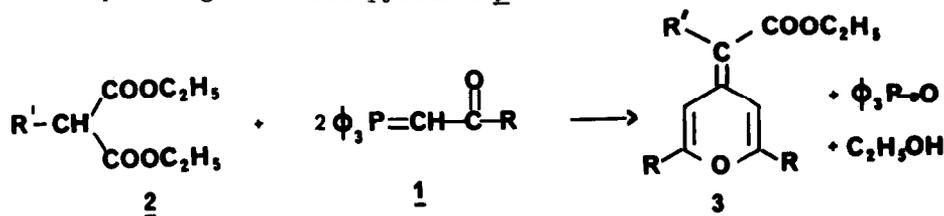
Nous avons décrit une méthode permettant la synthèse de dérivés pyraniques à partir de P-ylures à caractère bêtaïniques du type 1 :



opposés aux diazocétones, chlorures et anhydrides d'acides, isocyanates aromatiques ou  $\beta$ -cétoesters. Cette réaction comportant plusieurs étapes successives se déroule suivant le même schéma réactionnel (1).

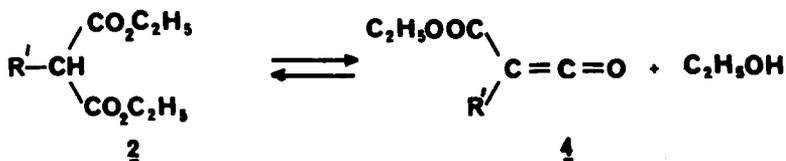
La présente note résume les résultats obtenus avec les esters maloniques 2.

Ces derniers réagissent avec un excès de P-ylures 1 à l'ébullition d'un solvant inerte pour engendrer les pyranes 3.



Nous envisageons le mécanisme suivant :

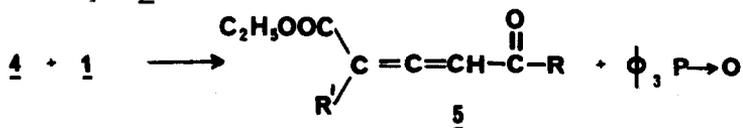
a) Formation d'un carboéthoxycétène 4 selon l'équilibre ci-dessous :



ZIEGLER propose la formation d'un intermédiaire céténique par chauffage des diphenylmalonates (2).

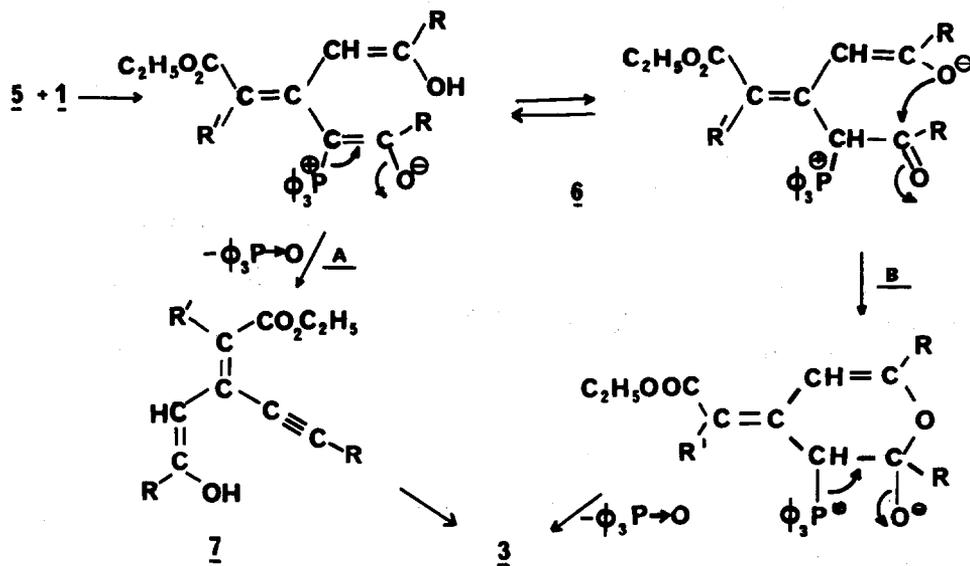
(\*) Avec la collaboration technique de R. FUGNITTO.

b) Réaction de WITTIG entre le cétène 4 et l'ylure 1 pour donner le composé allénique 5.



c) Addition d'une seconde molécule d'ylure 1 sur l'une des deux doubles liaisons de la cétone-ester 5 (3).

d) Le passage de la bétaine 6 au pyranne 3 peut être envisagé par deux voies différentes (A ou B) selon que l'élimination d'oxyde de triphénylphosphine se fait avant ou après l'hétérocyclisation (pour simplifier le raisonnement, nous représentons ici seulement deux formes tautomères de la bétaine 6).



A) La bétaine 6, phosphorane substitué du type  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$  donne une réaction de WITTIG intramoléculaire (4) qui conduit à la cétone acétylénique intermédiaire 7, précurseur du cycle pyranique (1) (5).

B) La cyclisation préalable par attaque de l'ion énolate sur le carbone cétonique est suivie d'une élimination d'oxyde de triphénylphosphine (6).

Nous avons préparé une série de carboéthoxyméthylène-4 pyranes 3 dont les constantes physiques sont groupées dans les tableaux I et II.

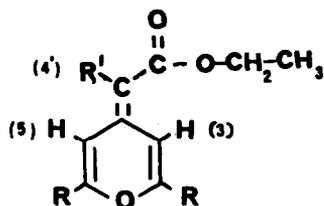
TABLEAU I

N°	R'	R	Solvant Chauffage / heures	Rdt. %	F° C solvant	U.V.		I.R. pastille KBr cm <sup>-1</sup>
						$\lambda_{max}$ nm	EtOH log $\epsilon$	
3a*	H	$\emptyset$	xylène 2	76	104°5 EtOH aq. 1/1	255-266 297 359	4,22 4,27 4,40	1568 1580 1648 1692
3b	H	CH <sub>3</sub>	xylène 3,5	58	58°5 pentane	325	4,36	1575 1615 1650 1698
3c	CH <sub>3</sub>	$\emptyset$	décaline 12	41	113° cyclo- hexane	270 292 364	4,18 4,20 4,34	1555 1585 1648 1680
3d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	décaline ou mésitylène. 12	30	72°5 pentane	331	4,32	1555 1610 1650 1698

\* Lit (7) F = 104°5 - 105°; Rdt. = 18%

TABLEAU II

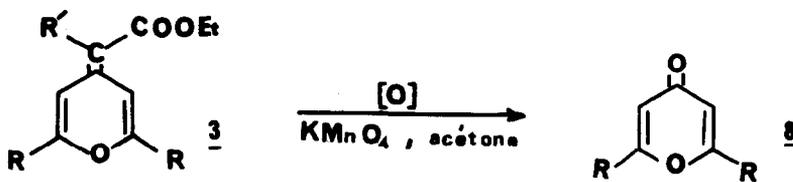
Paramètres R.M.N.  
Solvant CDCl<sub>3</sub> -  $\delta$ . 10<sup>6</sup> ( $\pm$  0,05)



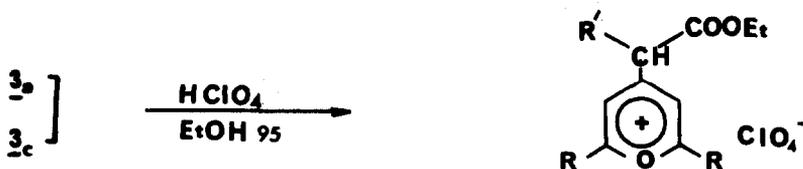
Echantillons	$\delta_3$	$\delta_5$	$\delta_{4'}$	$\delta_{CH_2}$	$\delta_{CH_3}$	$\delta_R$ , R = CH <sub>3</sub>
3a	8,24	6,44	5,26	4,21	1,31	-
3b	7,31	5,66	4,89	4,09	1,24	2 - 2,06
3c	8,34	6,56	1,94	4,15	1,25	-
3d	7,35	5,75	1,75	4,05	1,18	1,95

Un des termes de la série (3a) a été préparé par une autre méthode (7).

Nous avons confirmé la structure des composés 3 par oxydation permanganique. Celle-ci conduit aux pyrones 8.



La protonation des pyranes  $\underline{3a}$  et  $\underline{3c}$  donne les sels de pyrylium correspondants.



Par contre, celle de  $\underline{3b}$  provoque une hydrolyse de la fonction ester suivie d'une décarboxylation. On obtient le sel de triméthyl-2,4,6 pyrylium.



Nous poursuivons nos recherches concernant la synthèse des noyaux pyraniques à partir des P-ylures du type  $\underline{1}$ .

Nous remercions très sincèrement Mademoiselle TCHOUBAR pour les discussions fructueuses concernant les mécanismes réactionnels.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et C. PREVOST, C.R. Acad.Sc. 254 696, 1962; b) *ibid* 257, 926, 1963; c) H. STRZELECKA et M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, *ibid* 260, 3989, 1965; d) H. STRZELECKA, Ann.Chim. 14, I, 201, 1966; e) M. SIMALTY, H. STRZELECKA et M. DUPRE, C.R. Acad.Sc. 265, 1284, 1967; f) *ibid* 266, 1306, 1968; g) M. DUPRE, M.L. FILLEUX-BLANCHARD, M. SIMALTY et H. STRZELECKA, *ibid* 268, 1611, 1969.
- (2) E. ZIEGLER et H. JUNEK, Monatsh.Chem. 87, 212, 1956.
- (3) a) H.J. BESTMAN et F. SENG, Angew.Chem.Internat.Edit. 1, 116, 1962; b) G. BUONO, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, C.R. Acad.Sc. 271, 937, 1970.
- (4) a) S. TRIPPETT et D.M. WALKER, J.Chem.Soc. 3874, 1959; b) G. MARKL, Ber. 94, 3005, 1951; c) P.A. CHOPARD, R.J.G. SEARLE et F.H. DEVITT, J.Org. Chem. 30, 1015, 1965.
- (5) a) S. RUHEMANN, J.Chem.Soc. 93, 431, 1908; b) M. SIMALTY et H. CHAHINE, C.R. Acad.Sc. 266, 1098, 1968; c) *ibid* Bull.Foc.Chim. 4938, 1968; d) L.I. VERECHAGIN, R.L. BOLCHEDVORSKAIA et L.L. GKHAPKINA, Zh.Org.Khim. 6, 32, 1970; e) H. SCHIEFER et D. HENSEKE, Angew.Chem. 77, 547, 1965.
- (6) M. Von STRANDTMANN, M.P. COHEN, C. PUCHALSKY et J. SHAVEL, J.Org.Chem. 33, 4306, 1968.
- (7) H.W. WHITLOCK et N.A. CARLSON, Tetrahedron 20, 2101, 1964.