

REACTIVITE DES SELS DE PYRYLIUM - ACTION DES AMINES  
SECONDAIRES SUR LES SELS DE DIMETHOXY-2,4 PYRYLIUM

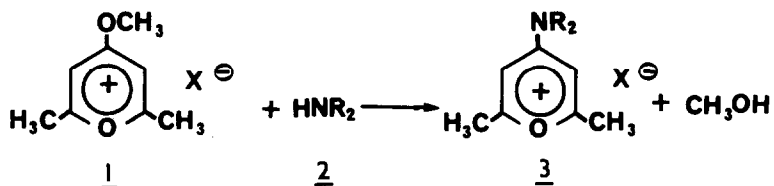
par S. SIB, J. CARRETTO et M. SIMALTY

C.N.R.S., Groupe de Recherche n° 12, Réactivité et Mécanismes en  
Chimie Organique, 2 rue H. Dunant, 94 - THIAIS, FRANCE

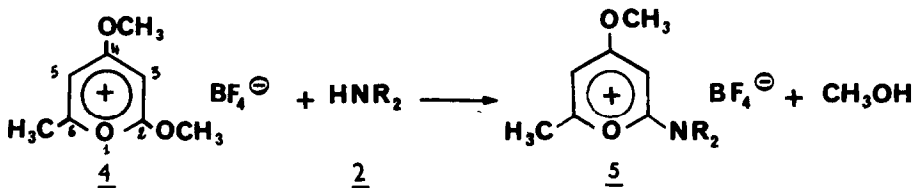
E.N.S., 5 rue Boucicaut, 92 - FONTENAY AUX ROSES, FRANCE.

(Received in France 13 December 1971; received in UK for publication 16 December 1971)

Les sels de diméthyl-2,6 méthoxy-4 pyrylium 1 donnent lieu à des réactions de substitution nucléophile; en particulier, l'action des amines secondaires 2 conduit à des sels d'amino-4 pyrylium 3 (1) (2).

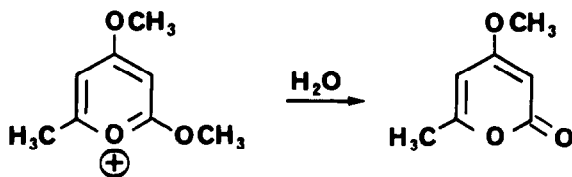


Le cation diméthoxy-2,4 méthyl-6 pyrylium 4 étant décrit (3), nous nous proposons de comparer la mobilité des deux groupements méthoxy dans la réaction de substitution nucléophile avec des amines secondaires 2. La mise en présence dans le méthanol de quantités stoechiométriques (1/1) de 4 et 2 conduit, à une exception près, au produit unique 5, qui précipite par addition d'éther.



Parmi les amines secondaires utilisées, seule la diméthylamine conduit à un mélange de sels mono et diaminé dans un rapport de l'ordre 85/15. Notons que dans le cas de cette amine, le rendement global est plus faible.

Le rendement en 5 n'étant jamais quantitatif, on isole la méthoxy-4 méthyl-6 pyrone-2 (3, 4) provenant de l'hydrolyse (\*) du sel diméthoxylé 4 (Tableau I : étude RMN).



La structure des composés 5 a été déterminée par spectrographie RMN (Tableau II). Les protons des groupements méthoxy en 2 et 4 du sel 4 résonnent respectivement à 4,30 et 4,17 ppm. Cette attribution découle de la comparaison du spectre de 4 avec ceux de la méthoxy-4 méthyl-6 pyrone-2 et du cation 1 (Tableau I).

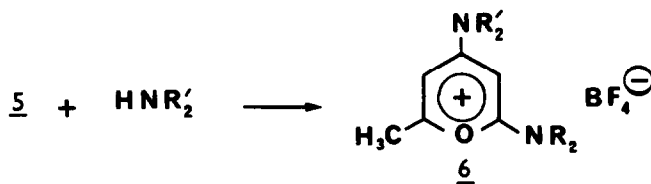
Les spectres des sels 5 indiquent la présence du signal d'un méthoxy à 4 ppm. Cette valeur du déplacement chimique est plus proche de celle des protons d'un méthoxy en 4 (par rapport aux composés 1 et 4,  $\delta = 0,17$  ppm) que d'un méthoxy en 2 (par rapport à 4,  $\delta = 0,30$  ppm) : il nous paraît donc raisonnable d'attribuer la structure 5 aux sels monoaminés.

Les signaux des deux protons  $H^3$  et  $H^5$  des sels 5 subissent un déplacement vers les champs forts mais gardent le même aspect que dans 4.

Enfin, il est intéressant de signaler l'équivalence des signaux des substituants de l'azote dans les sels 5 (les deux méthyles de 5a par exemple donnent un seul singulet). Une étude de RMN à basse température est actuellement en cours.

La réaction de substitution nucléophile que nous venons de décrire est bien connue dans la série aromatique. Elle s'effectue par un processus d'addition-élimination dans lequel l'addition constitue l'étape lente (5, 6). Les carbones en 2 et 6 du noyau pyrylium étant plus électrophiles que celui en 4 (6, 7), la vitesse d'addition de l'amine en 2 serait plus élevée qu'en 4. La substitution du méthoxy en 4 ne s'effectue qu'après celle du méthoxy en 2. On obtient les sels de diamino-2,4 méthyl-6 pyrylium 6, soit en faisant réagir une seconde molécule d'amine sur le sel 5 :

(\*) Les amines secondaires utilisées sont commerciales et contiennent de l'eau en proportion plus ou moins importante.



soit en traitant directement, dans le méthanol, 4 par 2 en proportions 1 : 2.

La réactivité des composés 5 est à l'étude : nous signalons que ces composés ne subissent pas (lors de leur recristallisation dans l'éthanol) de transalcoxylation, comme cela a été décrit pour le cation 1 (1, 2). On peut expliquer ceci en admettant que le doublet libre de l'azote dans 5 est partiellement engagé dans le système aromatique, rendant de ce fait le carbone en 4 moins électrophile.

Nous remercions vivement Mme M.L. FILLEUX-BLANCHARD pour les discussions fructueuses concernant les spectres de RMN.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.M. ANKER et A.H. COOK, J.Chem.Soc., 1946, p. 117.
- (2) C. KING et F.J. OZOG, J.Org.Chem., 1955, 20, 448.
- (3) P. BEAK, Tetrahedron, 1964, 20, 831.
- (4) P. BEAK et H. ABELSON, J.Org.Chem., 1962, 27, 3715.
- (5) R.W. ALDER, R. BAKER et J.M. BROWN, Mechanism in Organic Chemistry, Wiley Interscience, a division of John Wiley and Sons Ltd. (London), 1970, p. 334.
- (6) K. DIMROTH et K.H. WOLF, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Vol. 3, Academic Press Inc, New York, 1964, p. 398.
- (7) J. KONTECKY, Coll. Czech. Chem. Comm., 1959, 24, 1608.

#### TABLEAU I

δ : ppm	Solvant : CD <sub>3</sub> CN		TMS interne	
S t r u c t u r e	CH <sub>3</sub>	H <sup>3</sup>	H <sup>5</sup>	OCH <sub>3</sub>
Méthoxy-4 méthyl-6 pyrone-2	2,17 s	5,37 d	5,83 m	3,80 s
Diméthyl-2,6 méthoxy-4 pyrylium	2,88 s	7,28 s	7,28 s	4,17 s
Diméthoxy-2,4 méthyl-6 pyrylium	2,57 s	6,58 d	6,92 m	4,17 s et 4,30 s

TABLEAU II

N°	Structure du cation	Rdt % F: °C	Paramètres RMN : $\delta$ ppm - Solvant : $CD_3CN$ TMS <sub>int</sub>				Protons du groupement amino
			$CH_3$ s	$H^3$ d	$H^5$ m	$OCH_3$ s	
5a		40 170	2,40	6,08	6,33	4,00	$CH_3$ : 3,25 s
5b		50 85	2,40	6,08	6,37	4,02	$CH_3$ : 1,33 t $CH_2$ : 3,72 q
5c		70 97	2,40	6,07	6,38	4,02	$CH_3$ : 0,97 t $CH_2$ en $\beta$ de N : 1,83 m $CH_2$ en $\alpha$ de N : 3,57 m
5d		50 182	2,38	6,15	6,35	4,00	$CH_2$ en $\beta$ de N : 2,12 m $CH_2$ en $\alpha$ de N : 3,78 m
5e		72 173	2,40	6,17	6,32	4,02	$CH_2$ en $\beta$ , de N : 1,77 m $CH_2$ en $\alpha$ de N : 3,78 m
5f		76 193	2,42	6,22	6,42	4,00	$CH_2$ : 3,78 m

\* Les sels  $\underline{2}$  bruts sont purifiés par dissolution à froid dans  $CH_2Cl_2$  et recristallisation par addition d'éther.