

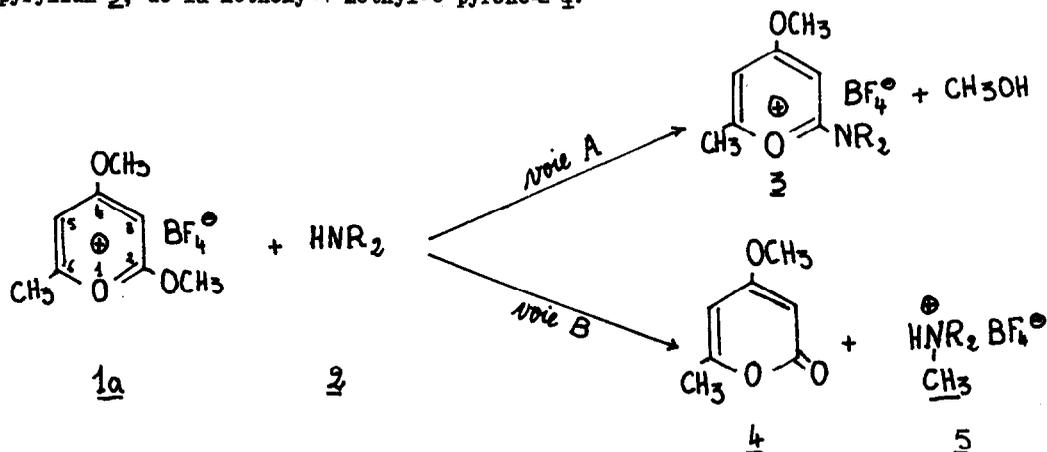
LES SELS DE DIALCOXY-2,4 PYRYLIUM COMME AGENTS D'ALCOYLATION :  
ANALOGIE AVEC LES CATIONS AMBIDENTS

par Sié SIB et Michel SIMALTY

C.N.R.S. Groupe de Recherche n° 12  
Réactivité et Mécanisme en Chimie Organique  
2, rue Henri-Dunant ; 94 THIAIS (France)

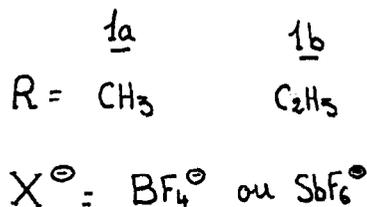
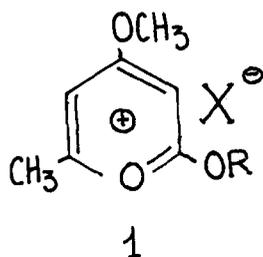
(Received in France 25 July 1973; received in UK for publication 6 August 1973)

Nous avons précédemment signalé (1) que le fluoborate de diméthoxy-2,4 méthyl-6 pyrylium 1a opposé aux amines secondaires 2 donne, à côté des sels d'amino-2 méthoxy-4 pyrylium 3, de la méthoxy-4 méthyl-6 pyrone-2 4.



Nous avons vérifié que 4 ne pouvait provenir de l'hydrolyse de 1a par les faibles quantités d'eau présentes dans le milieu réactionnel (10<sup>-3</sup> M). Nous avons montré que l'action de 2 sur 1a conduit à côté des composés 3 et 4, aux sels d'amines tertiaires 5 résultant de la méthylation de 2.

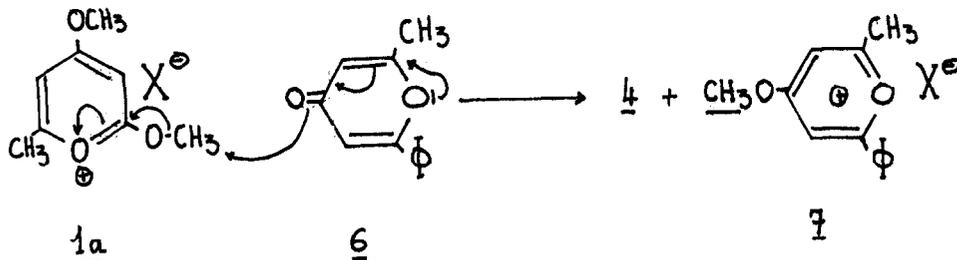
Le sel de pyrylium 1 peut donc subir deux attaques nucléophiles concurrentielles : l'une, voie A, sur le carbone 2 du cycle conduisant à une substitution nucléophile, l'autre, voie B, sur le carbone de l'éther conduisant par rupture de la liaison oxygène-carbone à l'alcoylation du nucléophile avec la formation de la pyrone 4. La présente note décrit cet aspect de la réactivité de 1a et de son homologue (1b).



Pour effectuer cette étude, nous avons choisi des agents nucléophiles ne pouvant pas engendrer la réaction de substitution nucléophile (voie A).

Nous avons ainsi observé que la triéthylamine, la NN-diméthylaniline, la tri-phenylphosphine dans l'acétonitrile anhydre réagissent sur 1 pour conduire quantitativement aux sels d'ammonium quaternaires ou de phosphonium et à la pyrone 4 ; ceci quelle que soit la nature de R.

En revanche, lorsque le nucléophile opposé à 1 est une  $\gamma$ -pyrone telle que 6 par exemple, les résultats sont plus complexes et dépendent notamment de la nature de R : lorsque R=CH<sub>3</sub>, la méthylation de la  $\gamma$ -pyrone 6 est exclusive. Cette dernière s'effectue probablement selon le processus suivant :

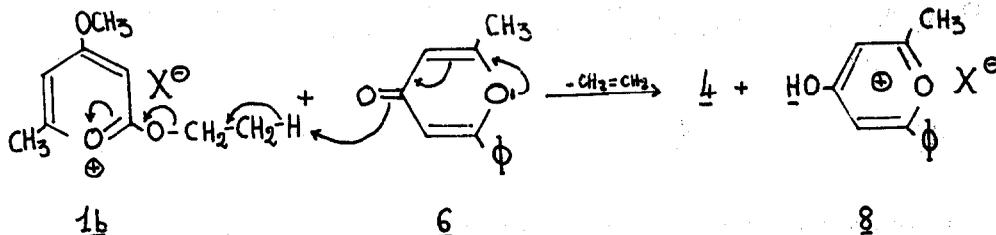


Une étude en fonction du temps et de la nature de R=CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> rapportée dans le tableau ci-dessous montre que la réaction de méthylation est plus rapide que la réaction d'éthylation.

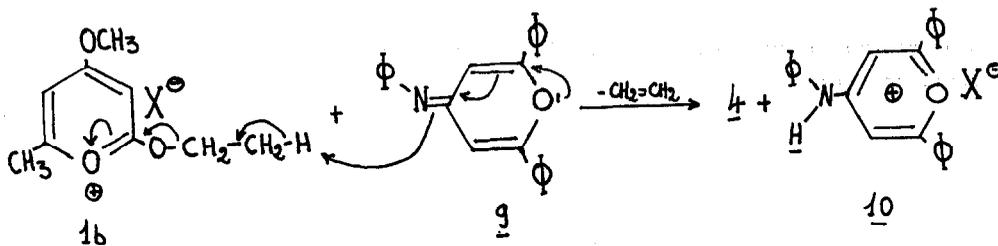
Méthylation et Ethylation de 6

Temps en heures	Méthylation Rdt %	Ethylation Rdt %
1/2	41	26
1	59	36
2	69	45
3	76	62
5	92	—

Avec  $1b$  ( $R=C_2H_5$ ) nous avons mis en évidence des proportions de l'ordre de 5 % d'hydroxy-4 pyrylium  $8$ , provenant, vraisemblablement, d'une réaction d'élimination schématisée ci-dessous :

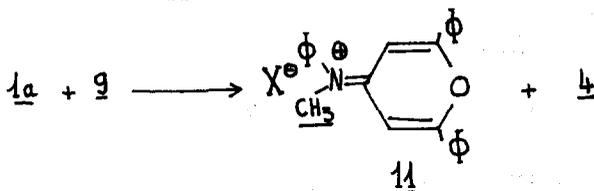


On observe donc que la réaction d'éthylation est en compétition avec celle de l'élimination. Cette dernière réaction devient dominante quand on remplace la pyrone  $6$  par l'imino-pyrone  $9$  (2) (base de Schiff mésomère). En effet, l'action de  $9$  sur  $1b$  conduit au composé  $10$  avec un rendement presque quantitatif (\*).



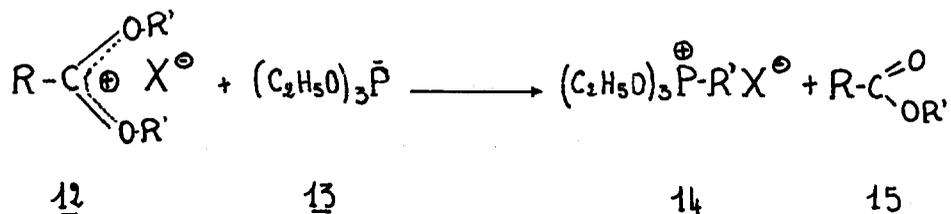
Notons que les réactions d'élimination du type ci-dessus ont été signalées dans la série des éthers d'énols (3).

Cependant, lorsque la réaction d'élimination n'est plus possible, l'imino-pyrone  $9$  conduit aisément au composé alcoylé : ainsi lorsqu'on oppose le sel  $1a$  ( $R=CH_3$ ) à  $9$ , on obtient le sel d'imonium  $11$  (2,4) avec un rendement de 65 %.



La réactivité des sels d'alcoxy-2 pyrylium en tant qu'agents d'alcoylation peut être comparée à celle des cations ambidents du type  $12$ . Par exemple, sous l'action d'agents nucléophiles tels que l'atriéthoxy phosphine  $13$ , ils conduisent aux sels de phosphonium  $14$  et à l'ester  $15$  (5), (6) (7).

(\*) - Les structures des sels  $10$  et  $11$  correspondent à celles déterminées par RMN à la température ambiante (2,4).



Nous sommes donc en présence d'un phénomène semblable dans le cas des sels d'alcoxy-2 pyrylium. Notons enfin que l'emploi de ces derniers comme agent d'alcoylation présente un avantage par rapport aux composés 12. En effet, outre leur préparation facile, le caractère aromatique du noyau pyrylium leur confère une stabilité plus grande et partant leur manipulation en tant que réactif est plus aisée.

Nous remercions vivement Mlle B. TCHOUBAR pour les discussions fructueuses concernant ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. SIB, J. CARRETTO et M. SIMALTY  
Tetrahedron Letters (1972), 3, 217.
- (2) H. STRZELECKA  
Thèse doctorat ès-Sciences, Paris, 1966, p.18.
- (3) K. SCHANK et W. PACK  
Chem. Ber. (1969), 102, 1892.
- (4) H. KHEDIJA  
Thèse Doctorat ès-sciences, Paris, 1972, p. 88
- (5) S. HUNIG  
Angew. Chem. internat. Edit. (1964, 3 (8), 548.
- (6) H. PERST  
Oxonium Ions in Organic Chemistry, Academic Press, New York (1971), p.146
- (7) Ch. U. PITTMAN Jr, S.P. McMANUS et J.W. LARSEN  
Chem. Rev. (1972), 72 (4), 357.