

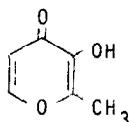
SYNTHÈSE DE DIHYDRO-2,3 HYDROXY-5 [4H] PYRONES-4
ANALOGUES NOUVEAUX DU DIHYDROMALTOL

S. Gelin

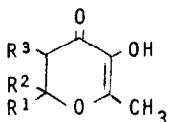
Département de Chimie Organique.
Institut National des Sciences Appliquées. Bât 403
69621 Villeurbanne

(Received in France 15 September 1975, received in UK for publication 20 October 1975)

Un certain nombre de composés hétérocycliques α -dicétoniques existant sous forme céto-énolique possèdent une agréable odeur de fruits ou de caramel le maltol 1, le dihydro-2,3 maltol 2a et des hydroxy-4 [2H] furannones-3 3 (1)



1



2a R¹=R²=R³=H



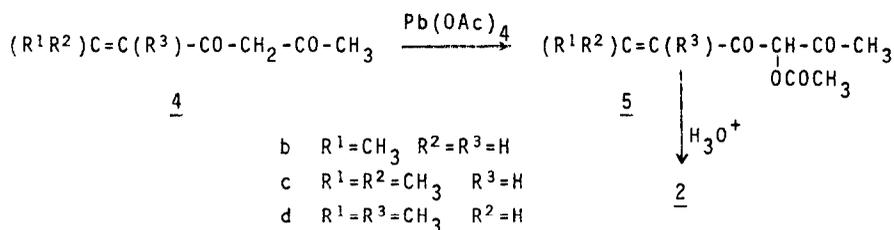
3

Plusieurs publications récentes proposent de nouvelles méthodes de synthèse des composés 3 (2,3,4,5) Un seul représentant de la série dihydropyronique 2a est connu, il a été synthétisé à partir du maltol (6) Nous décrivons ici une nouvelle voie d'accès aux dihydro-2,3 hydroxy-5 [4H] pyrones-4 2

L'acétoxylation de β -dicétones éthyléniques 4 par le tétracétate de plomb

en milieu acétonitrile à 0°, conduit à des α -acétoxy β -dicétones éthyléniques 5, ces dernières sont cyclisées en 2 par ébullition avec une solution aqueuse d'acide oxalique à 3% (schéma). Les dicétones 4 sont facilement accessibles à partir de dihydro-2,3 pyrones-4 (7,11)

SCHEMA



La structure des β -dicétones 5 est établie par RMN. Elles se distinguent de 4 par leur faible taux d'énolisation, le déblindage du proton α de la forme dicétonique et l'apparition d'un groupe méthyle supplémentaire (tableau I). Les signaux des différents méthyles des deux formes tautomères se trouvent imbriqués, il en résulte un spectre mal résolu de 1,8 à 2,3 ppm.

TABLEAU I

RENDEMENT ET PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES 5

| | Rdt % | Eb °C mm Hg | RMN δ (CCl ₄) | | énoI % (8) |
|-----------|-------|--------------------|----------------------------------|---------|------------|
| | | | H dicéto | OH énoI | |
| <u>5b</u> | 60 | 115 ₁ | 5,60 | 13 | 50 |
| <u>5c</u> | 50 | 100 _{0,5} | 5,51 | 15 | 25 |
| <u>5d</u> | 62 | 105 _{0,5} | 5,98 | | <5% |

Les dihydro-2,3 hydroxy-5 [4H] pyrones-4 2 b,c,d possèdent des caractéristiques spectroscopiques en accord avec celles observées sur 2a, en particulier le déplacement chimique en RMN du méthyle C₆ vinylique \approx 2,05 ppm.

En IR le spectre montre une bande ν_{OH} à 3490 et une série de bandes à 1745, 1685 (faibles) et à 1640 cm^{-1} (forte) caractéristiques d'une α - β énone substituée (6,9) En UV l'augmentation de 32 à 35 nm par rapport aux dihydropyrones-4 correspondantes (7) confirme la structure (Tableau II) Les composés donnent une intense coloration bleue avec le chlorure ferrique, comme le maltol

TABLEAU II

PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES 2

| | Eb °C mm Hg | F °C | UV nm λ_{EtOH} λ_{max} | IR cm^{-1} (CCl_4) | RMN δ (J,Hz) ($CDCl_3$,TMS) |
|-------------|-------------------|------|--|-----------------------------|--|
| <u>2b</u> | 75 _{0,5} | 52 | 292 | 3490-1745 1685-1640 | 1,41 (3H,d,J=6,5), 2,05 (3H,s), 2,41-2,67 (2H,m), 4,17-4,83 (1H,m), 5,83 (1H,OH) |
| <u>2c</u> | 80 ₁ | 79 | 300 | 3495-1745 1690-1640 | 1,40 (6H,s), 2,03 (3H,s), 2,55 (2H,s); 5,73 (1H,OH) |
| <u>2d</u> * | 80 ₁ | | 294 | 3490-1745 1685-1640 | cis 40% 1,07 (3H,d,J=7), 1,33 (3H,d,J=7), 2,05 (3H,s), 2,3 (1H,m), 4,25-4,67 (1H,m), 5,40 (1H,OH) Trans 60% 1,11 (3H,d,J=6,5), 1,43 (3H,d, J=6,5); 2,05 (3H,s), 2,3 (1H,m), 3,8-4,25 (1H,m), 5,40 (1H,OH) |

* mélange cis trans (10)

Les rendements de la cyclisation sont de 40% - durée du chauffage 3 h

Ces composés sont stables sous réfrigération à 0°

Les propriétés organoleptiques semblent liées au degré de substitution du carbone 2 En effet, 2b possède une très agréable odeur de caramel fruitée (fraise, ananas), 2d une odeur pénétrante de caramel, tandis que 2c est inodore Les parfums sont également perceptibles en solution aqueuse à 150 mg pour 100 cm^3

REFERENCES ET NOTES

- 1 - A.O. PITTET, P RITTERSBACHER et R MURALIDHARA, J. Agr. Food, Chem , 1970, vol 18, n°5, p 929
- 2 - L. RE, B. MAURER et G. OHLOFF, Helv chim Acta, 1973, 56, 1882
- 3 - G. BUCHI, E DEMOLE et A.F THOMAS, J org Chem., 1973, 38, 123
- 4 - D DE RIJKE et H BOELENS, Rec Trav chim , 1973, 92, 731
- 5 - G.A.M van den OUWELAND et S B. TJAN, Rec. Trav chim., 1974, 93, 312
- 6 - F.D. MILLS, Carbohydrate Research, 1972, 23, 433
- 7 - S. GELIN et R GELIN, Bull. Soc chim., 1968, 1, 288
- 8 - Solution à 10% dans CCl₄. Le dosage de la forme énolique est effectué par intégration de l'H α dicétonique et du ou des protons éthyléniques
- 9 - F.D. MILLS, D WEISLEDER et J.E. HODGE, Tetrahedron Letters, 1970, 15, 1243
- 10 - Les attributions ont été faites d'après nos observations antérieures sur des systèmes dihydropyroniques.
S. GELIN et J ROUET, Bull Soc chim., 1971, p. 1874
- 11 - La synthèse de 2b et 2d peut aussi être réalisée, selon le même procédé, en partant des β-dicétones CH₃-CH(OCOCH₃)-CH(R³)-CO-CH₂-CO-CH₃ facilement accessibles (S. GELIN et R GELIN, Bull. Soc chim., 1969, p. 4091), par acétoxylation puis cyclisation en milieu acide