

LE DIPHENYL-5,6 DIHYDRO-3,4 2H PYRANNE : CLARIFICATION DE LA LITTERATURE

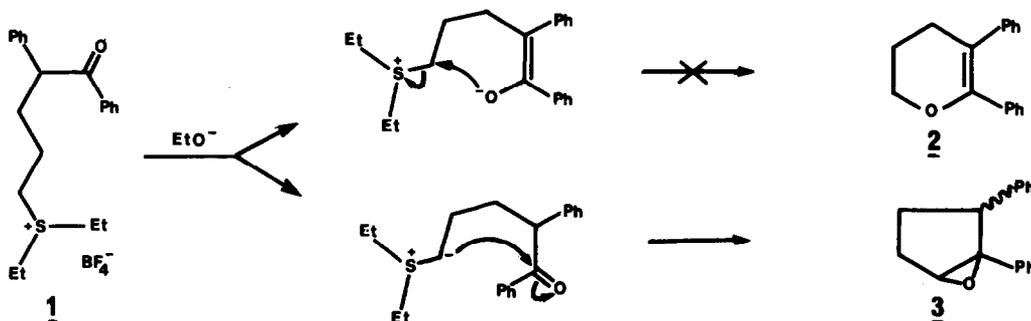
Patrick CAZEAU, Bernard MUCKENSTURM

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal
67008 STRASBOURG - FRANCE

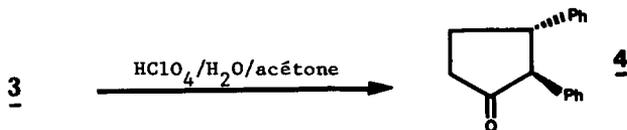
(Received in France 6 January 1977; received in UK for publication 16 March 1977)

Le diphenyl-5,6 dihydro-3,4 2H pyranne 2, dont nous avons besoin comme produit de départ pour une synthèse, a été décrit par différents auteurs :

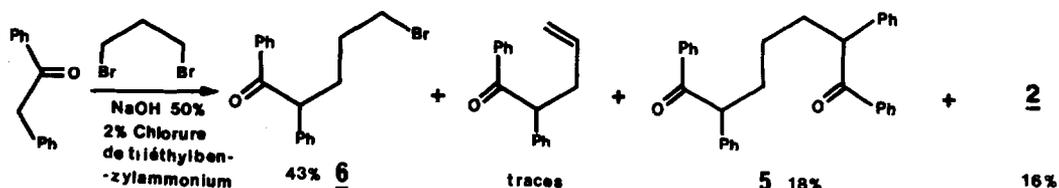
I) GOSELCK et WINKLER (1,2) ont attribué cette structure à un produit solide (101-102°) obtenu par action de EtONa sur le sel de sulfonium 1



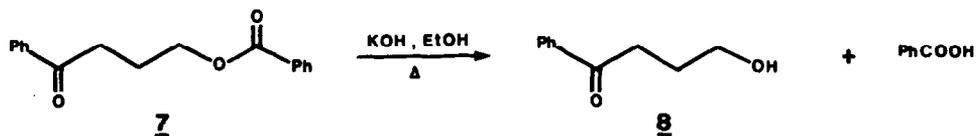
Sans arriver à reproduire les bons rendements décrits pour 1 nous avons cependant réussi à obtenir le produit décrit. La formule brute est exacte, mais il manque en I.R. la bande caractéristique des éthers d'énol à 1640 cm^{-1} . En RMN ^{13}C il y a cinq carbones sp^3 (δ ppm) : 27,7 ; 30,2 ; 46,7 ; 65,7 ; 68,6 . La RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm) : 1,47 - 2,24 (4H) 3,33 - 3,84 (2H) n'apporte rien. Le spectre U.V. λ max nm (ϵ) : 252 (408), 254 (409), 258 (443), 260 (436) 263,5 (363), 276 (315) (cyclohexane) est caractéristique d'un aromatique non conjugué. Pensant à un époxyde nous avons tenté de l'ouvrir en diol par HClO_4 dilué. Mais on obtient le produit de transposition 4 comme produit majeur. 4 est identique à un échantillon authentique (3). Cela nous conduit à admettre pour le produit de Gosselck et Winkler la structure de l'époxyde 3. La formation de 3 s'explique facilement par un intermédiaire de type ylure.



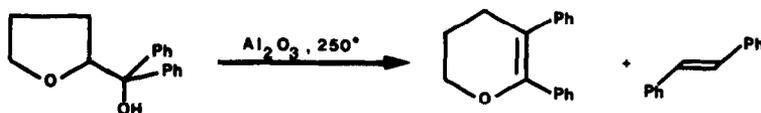
II) MAKOSZA et coll. (4) ont alkylé la désoxybenzoïne par le dibromo-1,3 propane en utilisant la catalyse par transfert de phase. Ils obtiennent quatre produits. Les rendements indiqués sont ceux que nous avons obtenus après séparation par chromatographie sur silice.



Pour que cette réaction prenne un intérêt synthétique nous avons alkylé dans les mêmes conditions le chloro-1 bromo-3 propane (ce qui élimine la présence de 5) et chauffé 90 mm à reflux (ce qui élimine 6). Le rendement en 2 passe alors à plus de 80%. Le produit peut être distillé ($Eb_{0,2} : 140^\circ$) ou mieux, chromatographié. C'est une huile qui s'altère lentement à l'air. RMN ($CDCl_3$) : (δ ppm) 4,20 (t 2H) 1,90 - 2,65 (m 4H). La RMN 1H à 250 MHz nous montre un spectre de premier ordre : (δ ppm) 4,24 (t 2H, $J = 5$ Hz) ; 2,52 (t 2H, $J = 6,5$ Hz) 2,08 (pentuplet 2H). UV : λ max 286 nm ($\epsilon = 9100$) (EtOH). Makosza et coll. citent (1) et le point de fusion $101-102^\circ$ sans commentaire. Nous avons donc voulu confirmer chimiquement la structure de 2. L'acide *m*-chloroperbenzoïque dans l'éther à 0° donne par une réaction de coupure déjà connue (5) le cétio-ester 7 (F $90-92^\circ$ benzène - hexane) ; IR (CCl_4) 1690 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} ; RMN $^1H(CDCl_3)$: (δ ppm) : 2,23 (pentuplet 2H) ; 3,15 (t 2H) ; 4,44 (t 2H). Le traitement de 7 par KOH/EtOH donne 8, identique à un échantillon authentique (6) :



III) Enfin 2 avait déjà été préparé (7) par cyclodéshydratation du diphenyl tétrahydrofurfurylcarbinol sur Al_2O_3 à 250° et isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse (C.P.G)



Les propriétés physiques données sont en accord avec 2 sauf l'U.V. qui est fondamentalement différent : λ max 248 nm. Nous avons repris cette expérience à 240° sur alumine (Merck Réf. 1078). Nous avons isolé, par chromatographie sur silice puis C.P.G., un produit identique à 2 en tous points : I.R, temps de rétention en C.P.G., R_f et le spectre U.V. attendu (λ max 286 nm)

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. GOSSELCK, A. WINKLER - Z. Chem. 10, 380 (1970)
- 2) A. WINKLER - Thèse Giessen 1970
- 3) H.A. WEIDLICH, M.MEYER-DELIUS, Ber 74, 1213 (1941)
- 4) M. MAKOSZA, A. JONCZYK, B. SERAFINOWA et Z. MROCZEK - Roczn. Chem. 47, 77 (1973)
Chem. Abstr. 79, 18305 n
- 5) I.J. BOROWITZ, C.J. WILLIAMS, L. GROSS, R. RAPP - J. Org. Chem. 33 2013 (1968)
- 6) P.J. WAGNER, A.E. KEMPPAINEN - J. amer. chem. Soc. 94, 7495 (1972)
- 7) G. DESCOTES, J.C. MARTIN, G. LABRIT - Bull. Soc. chim. Fr. 4151 (1969)