

SYNTHESE DE DIHYDROXY PHENACYLIDENE TRIPHENYLPHOSPHORANES

NOUVEAUX PRECURSEURS DE COMPOSES FLAVONOIDES : SYNTHESE D'HYDROXY-6 ET HYDROXY-7 CHROMONES.

Yves LE FLOC'H\* et Martine LEFEUVRE

(Laboratoire de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie  
 Avenue du Général Leclerc, 35700 RENNES, France)

*Summary - The synthesis of two new dihydroxy phenacylidene triphenylphosphoranes from 2,4-dibenzoyloxy and 2,5-dibenzoyloxy acetophenones is described. By acylation of the hydroxyl groups of these ylids, intramolecular olefination of the ester carbonyl group and hydrolysis of the second ester group, some 6-hydroxy and 7-hydroxy chromones are prepared with good yields.*

L'un de nous a précédemment décrit la préparation de l'hydroxy-2 phénacylidène triphénylphosphorane et son utilisation pour la synthèse de chromones <sup>1</sup>. Dans ce travail, nous relatons la synthèse d'ylures de phosphore du même type, à partir des dihydroxy-2,4 et dihydroxy-2,5 acétophénones. Ces ylures permettent ensuite d'accéder aux hydroxy-6 et hydroxy-7 chromones 4 selon le schéma ci-dessous.

1 - Préparation des sels de phosphonium 2c et 2d

Les dibenzoates 1c et 1d sont traités par le brome (CCl<sub>4</sub>, reflux, 90 %) et les composés bromés obtenus sont utilisés sans purification pour donner quantitativement, par addition de P(Ph)<sub>3</sub> (toluène, reflux), les sels de phosphonium 2c et 2d.

2 - Obtention directe des hydroxy-6 et hydroxy-7 flavones 4a et 4b (R = Ph)

Chauffés à reflux dans le dichlorométhane en présence de carbonate de sodium aqueux, les sels 2c et 2d engendrent des ylures qui se cyclisent en benzoyloxy flavone. Après séchage de la solution organique et évaporation du solvant, le mélange brut contenant la flavone ester et l'oxyde de triphényl phosphine est redissous dans du dioxane et traité par de la soude 0,1 N pendant 1 h à 50°C. Les hydroxy flavones sont isolées après dissolution de l'oxyde de triphénylphosphine dans de l'acétate d'éthyle, filtration et recristallisation dans l'éthanol.

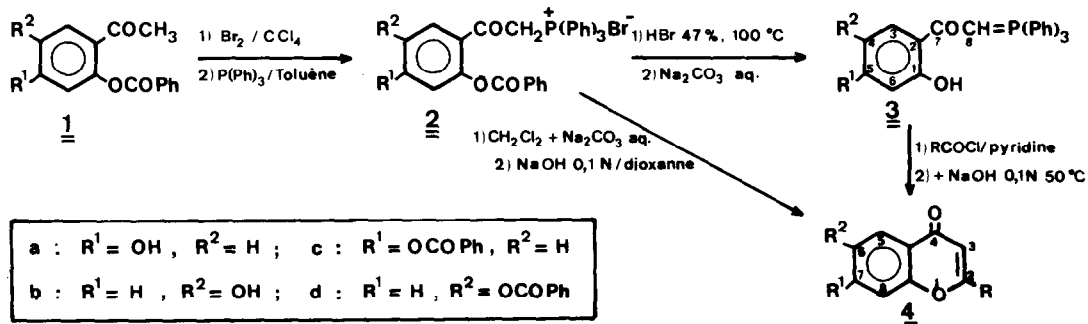


TABLEAU : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES HYDROXY-6 ET HYDROXY-7 CHROMONES 4a et 4b

R	F°C	Formule moléculaire ou F(°C)Litt.	Rdt %	IR(nujol)		RMN(DMSO d <sub>6</sub> )			
				νOH	νC=O	δH <sub>3</sub>	δH <sub>5</sub>	δH <sub>6</sub>	δH <sub>8</sub>
<u>4a</u>									
R <sup>1</sup> =OH ; R <sup>2</sup> =H									
méthyle	246	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	70	2700	1648	6,12	7,76	6,93	6,84
phényle	232-236	239-240 <sup>2</sup>	76	*	1628	6,88	7,91	6,90	7,02
p.anisyle	265-268	262-263 <sup>3</sup>	90	3100	1626	6,78	7,87	6,86	6,98
o.nitrophényle	286-290	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N	80	*	1635	6,68	7,90	6,98	6,77
α-furyle	262-264	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	75	3100	1650	6,52	8,00	**	**
1-adamantyle	310-313	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub>	94	3100	1625	5,98	7,84	6,90	6,86
<u>4b</u>									
R <sup>1</sup> =H ; R <sup>2</sup> =OH									
méthyle	256	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	68	3260	1638	6,16	**		**
phényle	235-238	230-232 <sup>3</sup>	70	3240	1640	6,96	8,06		**
p.anisyle	250	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	75	3120	1620	6,83	**		7,60
o.nitrophényle	245-247	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N	80	3190	1610	6,67	**		**
α-furyle	273-275	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	70	3320	1645	6,52	7,86		**
1-adamantyle	232-235	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub>	67	3210	1625	6,06	**		7,50

\* bande large

\*\* signal brouillé, non mesurable

3 - Préparation des dihydroxy-2,4 et dihydroxy-2,5 phénacylidène triphénylphosphoranes 3a et 3b

Les sels 2c et 2d sont traités (1 h, 100°C) par une solution concentrée d'HBr (47 %, d=1,49) ; par addition de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, les ylures 3 précipitent : 3a est lavé à l'éthanol et séché (Rdt 90 %) ; 3b est recristallisé dans CHCl<sub>3</sub> (Rdt 80 %).

Ylure 3a C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P (F=240°C) ; IR(nujol) 1630 cm<sup>-1</sup>(C=O) ; RMN <sup>13</sup>C(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm) : 121,7(C<sub>1</sub>) ; 163,63(C<sub>2</sub>) ; 102,62(C<sub>3</sub>) ; 165,98(C<sub>4</sub>) ; 108,85(C<sub>5</sub>) ; 192,77(C<sub>7</sub>).

Ylure 3b C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P (F=188°C) ; IR(nujol) 3256 cm<sup>-1</sup>(OH) ; 1600 cm<sup>-1</sup>(C=O) ; RMN <sup>13</sup>C(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm) : 123,45(C<sub>1</sub>) ; 154,39(C<sub>2</sub>) ; 148,32(C<sub>5</sub>) ; 186,49(C<sub>7</sub>) ; 57,51(d, C<sub>8</sub>, J<sub>CP</sub> = 112,17 Hz)

4 - Synthèse des hydroxy-6 et hydroxy-7 chromones 4a et 4b

Le mode opératoire suivant est représentatif de la méthode utilisée : on agite à 60°C pendant 3 h une solution de 2,1 g (0,005 mol) d'ylure 3a et 3b et 1,9 g (0,01 mol) de chlorure de méthoxy-4 benzoyle dans 20 ml de pyridine. On ajoute ensuite dans le milieu, toujours à 60°C, 30 ml de NaOH N et on agite 1 h. On refroidit et on acidifie par HCl dilué : l'hydroxy flavone précipite ainsi que l'acide méthoxy-4 benzoïque qu'on élimine par lavage au carbonate de sodium dilué. La flavone est filtrée, séchée et recristallisée dans de l'acétate d'éthyle. Pour la synthèse des adamantyl chromones, le temps de réaction dans la pyridine à 60°C est de 4 jours.

Références1 - A. HERCOUET, M. LE CORRE et Y. LE FLOC'H, Synthesis, 7, 597 (1982).2 - L. JURD, Chem. E. Ind. (London), 965 (1960).3 - N. HASEBE, Nippon Kagaku Zasshi, 83, 119 (1962).

(Received in France 15 April 1986)