

SYNTHESE DE TRIHYDROXYPHENACYLIDENETRIPHENYLPHOSPHORANES
 UNE NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX DIHYDROXYFLAVONES (CHRYSINE, ACETINE...)

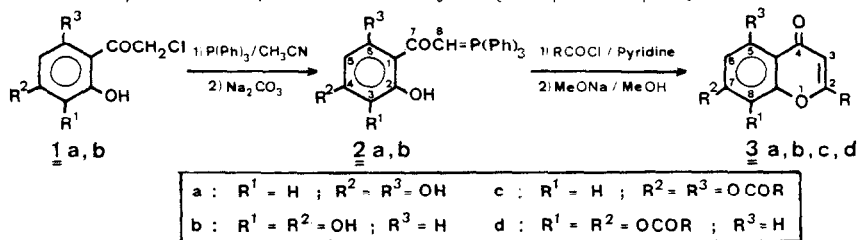
Yves LE FLOC'H* et Martine LEFEUVRE

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

Summary - An easy and convenient synthesis of two new trihydroxyphenacylidetriphenylphosphoranes from phloroglucinol and pyrogallol is described. Some dihydroxyflavones are prepared by acylation of these ylides, intramolecular olefination and saponification of the two remaining ester groups.

Selon F. VENKATARAMAN⁽¹⁾, on ne connaît pas plus de 128 flavones naturelles si l'on exclut les glycosides et les flavonols, hydroxylés en 3 (Cf. schéma : 3, R=aryl). Sur les 32 hydroxyflavones dont elles dérivent, seules 18 d'entre elles ont été isolées. Ce sont l'apigénine ((OH)₃-5,7,4') et la lutéoline ((OH)₄-5,7,3,4') qui sont le plus couramment rencontrées soit sous forme libre, soit sous forme de glycosides. La plupart du temps, le cycle principal est disubstitué en 5 et 7 et dérive donc du phloroglucinol.

Dans un article récent⁽²⁾, nous avons relaté la synthèse de nouveaux α-céto ylures de phosphore aromatiques, dihydroxylés en -2,4 ou -2,5 et leur utilisation pour la synthèse d'hydroxychromones. L'inconvénient de cette méthode est la nécessité de la protection et déprotection des hydroxyles phénoliques. Nous décrivons dans cette note une synthèse commode et rapide de deux nouveaux trihydroxyphénacylidetriphénylphosphoranes à partir du pyrogallol et du phloroglucinol sans protection préalable des hydroxyles phénoliques, selon le schéma ci-dessous :



Les chlorures de trihydroxyphénacyle 1a⁽³⁾ et 1b⁽⁴⁾ sont traités par P(Ph)₃ dans l'acétonitrile et les sels de phosphonium obtenus sont mis en suspension dans du Na₂CO₃ N : on obtient les ylures 2a et 2b :

Ylure 2a : C₂₆H₂₁O₄P (F=206°C) ; IR(nujol)1604 cm⁻¹(C=O) ; RMN ¹³C(DMSO-d₆, δppm) : 124,32 (C₁) ; 160,24(C₂ et C₆) ; 94,31(C₃ et C₅) ; 162,98(C₄) ; 184,85(C₇) ; 55,93(d, C₈, J_{CP} = 109,97 Hz).

Ylure 2b : C₂₆H₂₁O₄P (F=217°C) ; IR(nujol)1634 cm⁻¹(C=O) ; RMN ¹³C(DMSO-d₆, δppm) : 123,72 (C₁) ; 148,05(C₂) ; 128,26(C₃) ; 152,1(C₄) ; 118,86(C₅) ; 105,84(C₆) ; 187,16(C₇) ; 49,75 (d, C₈, J_{CP} = 114,37 Hz).

Les ylures 2a et 2b sont traités dans la pyridine par 3 équivalents de chlorure d'acide pendant environ 10 h à 50°. Les chromones 3c et 3d sont isolées. La déprotection des groupes esters est réalisée par traitement par MeONa dans MeOH-CH₂Cl₂⁽⁵⁾. Les chromones et flavones 3a, 3b, 3c et 3d ainsi préparées sont regroupées dans le tableau ci-après.

TABLEAU : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES CHROMONES 3

R	F(°C)	Rdt %	Formule moléculaire ou F(°C)Litt.	IR(nujol)			RMN*		
				ν OH	ν C=O ester	ν C=O flavones	δ H ₃	δ H ₆	δ H ₈
méthyle <u>3a</u>	138-140	70	C ₁₄ H ₁₂ O ₆		1770	1665	6,44	7,26	7,54
	<u>3c</u> 262	25	C ₁₀ H ₈ O ₄	3100		1654	6,54	6,54	6,70
phényle <u>3a</u>	202	70	C ₂₉ H ₁₈ O ₆		1738	1650	6,58	7,04	
	<u>3c</u> 282-285	65	275 (6)	3430		1652	6,67	6,16	6,40
p.anisyle <u>3a</u>	224	85	C ₃₂ H ₂₄ O ₉		1748	1652	6,91	7,50	7,90
	<u>3c</u> 274	70	261 (7)	3170		1652	6,76	6,21	6,50
véatryle <u>3a</u>	239	65	C ₃₅ H ₃₀ O ₁₂		1736	1660	6,42		
	<u>3c</u> 291	85	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	3140		1655	6,86	6,13	6,43
p.nitrophényl <u>3a</u>	285	75	C ₂₉ H ₁₅ O ₁₂ N ₃		1745	1636	7,26	7,24	7,43
	<u>3c</u> 298	60	C ₁₅ H ₉ O ₆ N	3400		1668	7,49	6,53	6,82
méthyle <u>3b</u>	110	85	C ₁₄ H ₁₂ O ₆		1778	1650	6,62	8,28	7,74
	<u>3d</u> 235-238	20	C ₁₀ H ₈ O ₄	3100		1638	5,88	7,24	6,74
phényle <u>3b</u>	196	70	C ₂₉ H ₁₈ O ₆		1758	1656	6,72		
	<u>3d</u> 250	63	246 (8)	3100		1625	6,95	7,50	7,06
p.anisyle <u>3b</u>	206	85	C ₃₂ H ₂₄ O ₉		1740	1646	6,67		
	<u>3d</u> 272-275	50	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	3500		1625	6,60	7,27	6,83
véatryle <u>3b</u>	223	70	C ₃₅ H ₃₀ O ₁₂		1748	1650	6,65		
	<u>3d</u> 266-268	80	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	3280		1624	7,32	7,85	7,38
o.nitrophényl <u>3b</u>	181	92	C ₂₉ H ₁₅ O ₁₂ N ₃		1785	1660	6,48		
	<u>3d</u> 295	53	C ₁₅ H ₉ O ₆ N	3350		1642	6,46	7,32	6,88

* 3a et 3b : CDCl₃ ; 3c et 3d : DMSO d₆

Notes et Références

- 1 - K. VENKATARAMAN dans "THE FLAVONOIDS", Academic Press, New-York, 1975, vol. 1, p. 268.
- 2 - Y. LE FLOC'H et M. LEFEUVRE, *Tetrahedron Lett.*, 27, 2751 (1986).
- 3 - 12,6 g de phloroglucinol et 52 g d'AlCl₃ dans 30 ml de CH₃NO₂ traités par 16 g de chlorure de chloracétyle donnent 17,5 g de 1a (86 %), F = 190° : Litt. F = 189-191° ; R.L. SHRINER et F. GROSSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 382 (1942).
- 4 - N.P. BUU-HOI et J. SEAILLES, *J. Org. Chem.*, 20, 606 (1955).
- 5 - F. FARKAS, M. NOGRADI, B. VERMES, A. WOLFNER, H. WAGNER, L. HORHAMMER et H. KRAMER, *Chem. Ber.*, 102, 2583 (1969).
- 6 - St. von KOSTANECKI, *Ber.* 32, 2445 (1899).
- 7 - S.K. GROVER, A.C. JAIN, S.K. MATHUR et T.R. SESHADRI, *Indian J. Chem.*, 1 (9), 382 (1963).
- 8 - S.M. PARIKH et V.M. THAKOR, *J. Indian Chem. Soc.*, 36, 841 (1959).

(Received in France 28 July 1986)