

SELS DE PYRYLIUM—XI^{o*}

REACTIVITE COMPAREE DES METHYLES EN α ET γ DU CATION PYRYLIUM. ETUDE SPECTRALE (UV-VIS) D'UNE SERIE DE PYRYLOMONOMETHINES

M. SIMALTY, H. STRZELECKA et H. KHEDJIA

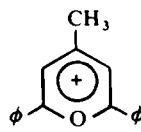
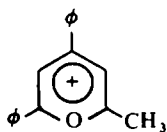
C.N.R.S., Groupe de Recherche N° 12 "Réactivité et mécanismes en Chimie Organique",
2 rue Henri Dunant, 94—Thiais

(Received in France 23 December 1970; Received in the UK for publication 15 March 1971)

Résumé—Les sels de diméthyl-2,4 pyrylium opposés aux dérivés carbonylés à caractère basique accentué (pyrones ou aldéhydes aromatiques), en quantité stoechiométrique, donnent naissance à un seul composé correspondant à la condensation du méthyle en γ . La réactivité du méthyle en γ est établie par spectrographie RMN ou par synthèse univoque. Une série de pyrylomonométhines est étudiée dans l'UV et le visible.

Abstract—Dimethyl-2,4 pyrylium salts reacting with carbonyl derivatives of pronounced basic character (pyrones or aromatic aldehydes), in stoichiometric quantity, give rise to one single compound corresponding to the condensation of the methyl in the γ position. The reactivity of the γ -methyl group is established by NMR spectroscopy or by unequivocal synthesis. A series of pyrylomonomethines is examined by UV and visible spectroscopy.

UN des moyens d'étude de la réactivité des méthyles des sels de pyrylium est la formation de cyanines par condensation avec des dérivés carbonylés. Les premières pyrylocyanines** ont été décrites par Wizinger et Riester.¹ Les sels de pyrylium utilisés par ces auteurs contenaient dans la molécule un seul méthyle en position α ou γ (1 et 2), et les dérivés carbonylés employés étaient des aldéhydes aromatiques diversement substitués et des γ -pyrones.^{1,2}

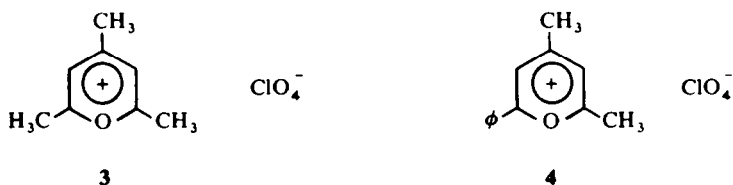


Une étude a été effectuée par Wizinger et Kelemen sur la condensation du perchlorate de diéthyl-2,6 méthyl-4 pyrylium avec des aldéhydes aromatiques diversement substitués.³ Ces auteurs ont constaté que, dans aucun cas, les méthylènes n'ont donné de condensation: seul le méthyle a réagi.

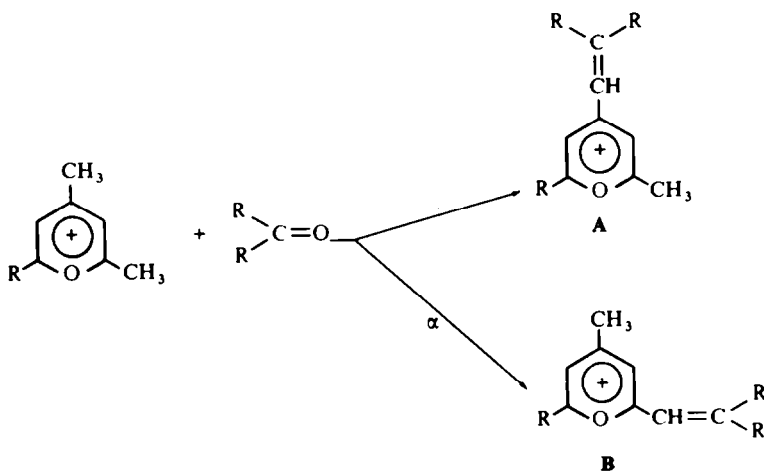
* IX^o: M. Simalty, J. Carretto et S. Sib. *Bull. Soc. chim.* 3926 (1970). X^o: Y. Maroni-Barnaud, P. Maroni, M. Simalty et Y. Madaule, *Ibid.*, 546 (1971).

** Le terme "pyrylocyanine" est dû à l'École de Wizinger.¹ Pour la simplicité de l'écriture, nous représentons les formules de ces cations mésomères par l'une de leurs formes limites.

Nous décrivons maintenant une comparaison de la réactivité des méthyles en α et γ dans un même cation pyrylium. Pour aborder ce problème, nous avons choisi les perchlorates **3** et **4**.



Nous avons effectué les condensations en mettant en jeu les quantités stoechiométriques des réactifs en vue de limiter au maximum la double condensation. Deux types de cyanines sont susceptibles de se former. Dans le cas des γ -pyrones **5**, on pourrait s'attendre aux structures **A** ou **B** ou à leur mélange.

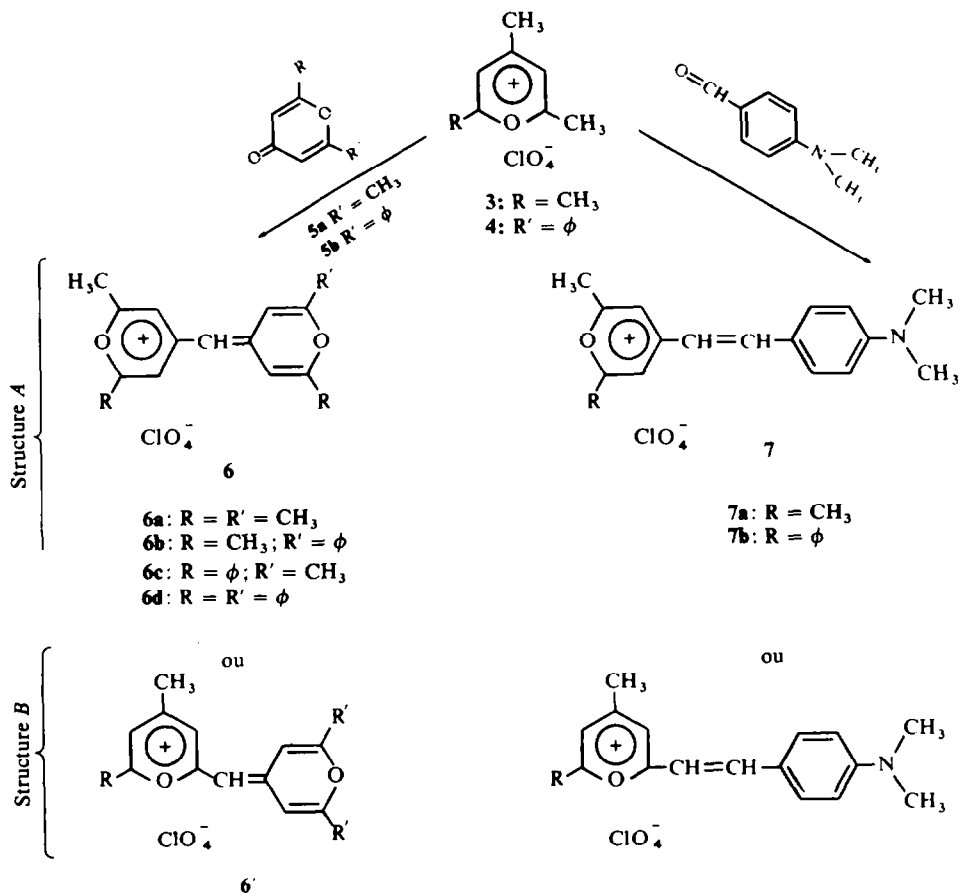


Nous avons utilisé comme dérivés carbonylés, d'une part les pyrones **5a** et **5b** dans l'anhydride acétique et d'autre part le *p*-N,N-diméthylaminobenzaldéhyde dans l'alcool absolu.

Le Tableau I groupe les résultats de cette étude. Tous ces composés sont colorés et présentent les caractères des cyanines (voir étude spectrale). Chaque réaction conduit à un seul produit dont l'analyse indique qu'il s'agit d'un produit de monocondensation. Nous avons donc eu à choisir entre les structures **A** et **B** (respectivement **6** ou **6'** et **7** ou **7'**).

La structure des pyrylocyanines **6a**, **6b** et **7a** a été déterminée par spectrographie de RMN. En effet, elles contiennent des méthyles qui ne peuvent être qu'équivalents (structure **6** ou **7**, $\text{R} = \text{CH}_3$) ou non-équivalents (structure **6'** et **7'**, $\text{R} = \text{CH}_3$).

Les pyrylocyanines **6c** et **6d** ont été comparées à des échantillons obtenus par des synthèses univoques.



Identification par RMN des composés 6a, 6b et 7a

Le Tableau II groupe les résultats de l'étude par RMN des pyryloxyanines obtenues. Nous attribuons la structure **6** au perchlorate **6a**. En effet, les quatre méthyles de ce composé sont équivalents du point de vue magnétique et donnent un seul signal; alors que dans le composé isomère, de structure **B**, les méthyles, différents, donnent des signaux distincts.

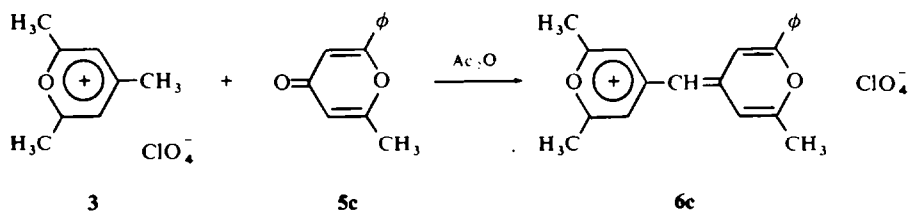
Le composé **6b** possède aussi la structure **A**. En effet dans ce produit, les deux méthyles sont équivalents du fait de la planéité du système et de l'existence d'un plan de symétrie et doivent apparaître au même champ; par contre, dans le composé isomère dissymétrique, les deux méthyles résonnent à des champs différents. De même, le perchlorate **7a** possède la structure **A** car les deux méthyles portés par le noyau pyrylium sont équivalents.

Identification des pyryloxyanines 6c et 6d par synthèse univoque

Pour ces composés, une identification de structure par RMN n'est pas aisée car les structures **A** et **B** contiennent un seul groupement méthyle sur le noyau substitué par le phényle, contrairement aux pyryloxyanines précédentes.

Pour déterminer sans ambiguïté la structure de ces produits, nous avons été amenés à synthétiser la pyryloxyanine **6c** par une autre voie. Nous avons condensé le perchlorate de triméthyl-2,4,6 pyrylium **3** sur la méthyl-2 phényl-6 pyrone-4 **5c** en quantité équimoléculaire dans l'anhydride acétique.

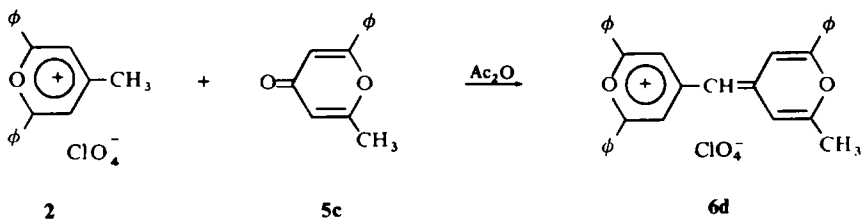
Le composé obtenu ne peut être que celui représenté dans le schéma ci-dessous :



En effet, nous avons montré sur les trois exemples précédents que, dans le cas de ce sel, le méthyle en γ donne de façon exclusive la condensation. Les points de fusion ainsi que les spectres UV-Visible et infrarouge des produits obtenus par les deux voies sont identiques. Ceci prouve qu'ici aussi le méthyle en position γ du composé **4** a donné une condensation sélective sur la γ -pyrone **5a**.

Le spectre de RMN du composé **6c** présente deux pics distincts dans la région des méthyles : un pic (6 H) à $\delta = 2.5$ ppm qu'on attribue aux deux méthyles équivalents sur le même noyau pyrylium par comparaison avec le composé **6a** (Tableau II) et un pic (3 H) à $\delta = 2.7$ ppm correspondant au méthyle porté par le noyau substitué par le phényle. Le fait que les trois méthyles ne donnent pas le même signal en RMN est dû à l'anisotropie créée par le phényle qui se trouve dans le plan de la molécule. Les indications de l'étude spectrale (voir ci-dessous) sont en bon accord avec les résultats de la RMN.

Pour attribuer au perchlorate **6d**, l'une des deux structures **A** ou **B**, nous avons synthétisé la pyryloxyanine de structure **A** par condensation du perchlorate de diméthyl-2,4 phényl-6 pyrylium sur la méthyl-2 phényl-6 pyrone-4.



Les spectres UV-Visible et IR, ainsi que le point de fusion mélangé des produits obtenus par les deux voies sont identiques. Donc la condensation avec le perchlorate de diméthyl-2,4 phényl-6 pyrylium **4** a bien eu lieu sur le méthyle en γ d'une façon sélective.

Pour le produit **7b**, nous manquons d'arguments décisifs pour conclure sur sa structure. Toutefois l'exemple des cas précédents et l'étude RMN militent en faveur de

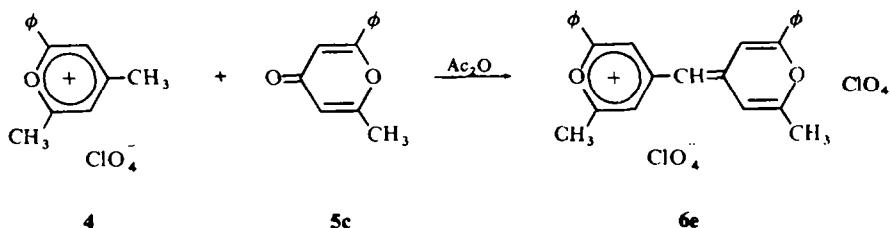
la condensation en position γ . En effet, le spectre RMN de **7b** présente deux pics dans la région des méthyles :

Un pic (6 H) : $\delta = 3.1$ ppm, correspondant aux deux méthyles équivalents portés par l'atome d'azote (voir composé **7a**).

Un pic (3 H) : $\delta = 2.8$ ppm, correspondant au méthyle porté par le noyau pyrylium substitué par le phényle (voir **6d**).

Etude spectrale UV-Visible des pyrylmonoéthines **6**

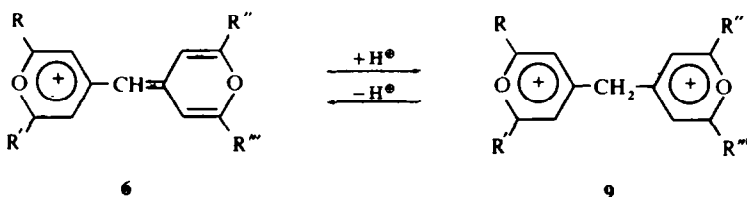
Nous avons complété la série des pyrylmonométhines **6** par la synthèse de la monométhine **6e**.



La monométhine tétraphénylée **6f** était déjà connue (voir Tableau III).

Dans le spectre, nous désignerons par Y la bande due au noyau pyrylium et par X la bande cyaninique relative au système conjugué selon l'axe le plus long du chromophore. Ces notations sont dues à Lewis et Bigeleisen.⁴ Dans cette série de pyrylmonométhines nous avons comparé les positions des bandes X et Y en fonction des substituants (C_6H_5 , CH_3), les modifications qu'elles subissent par action d'un acide fort, ainsi que les rapports d'intensité d'absorption X/Y.

Tous ces composés possèdent le caractère des cyanines. En effet l'action des acides forts (H_2SO_4 , HClO_4 anhydre dans l'acide acétique) supprime le chromophore situé aux longueurs d'onde les plus élevées (bande X). La protonation du cation mésomère rompt la conjugaison par la formation d'un dication.



Le dication **9** est un acide fort : la déprotonation est favorisée par la possibilité du rétablissement de la mésomérie. L'eau ou l'alcool suffit à régénérer la pyrylocyanine et par conséquent le spectre initial (Fig 1).

L'adjonction d'un acide fort influence aussi la bande Y : cette dernière devient plus intense et subit un faible effet bathochrome (Tableau I).

Les spectres des monométhines étudiées présentent la même allure dans le visible (Fig II). Nous remarquons que la géométrie de la bande X est identique pour tous ces composés et que le rapport des intensités d'absorption X/Y est de l'ordre de 4. Ceci

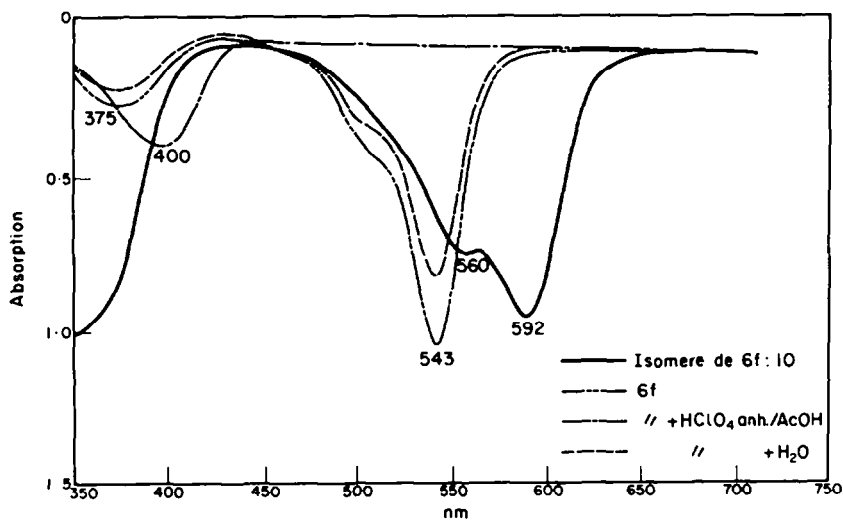


FIG 1

constitue un argument supplémentaire en faveur de la structure A symétrique. En effet, nous avons préparé la pyryloxyanine dissymétrique **10** de structure B, isomère de **6f**, pour comparer le rapport des intensités d'absorption X/Y et la géométrie de la bande X.

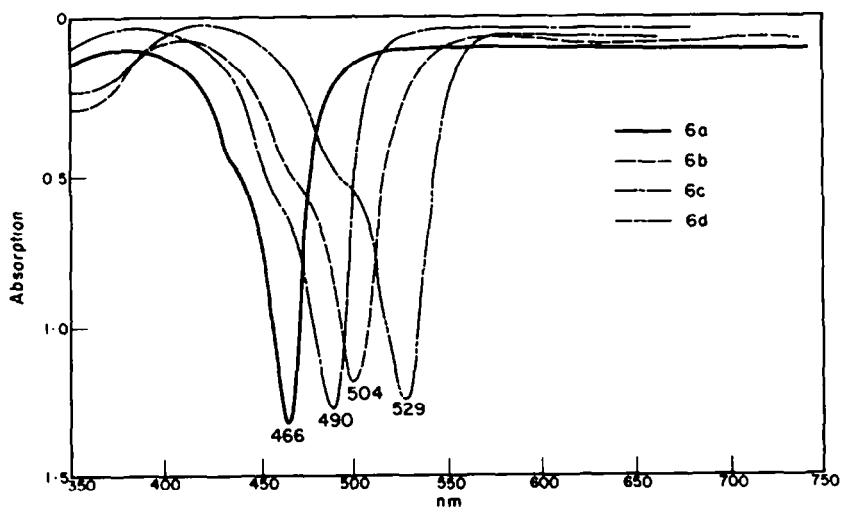
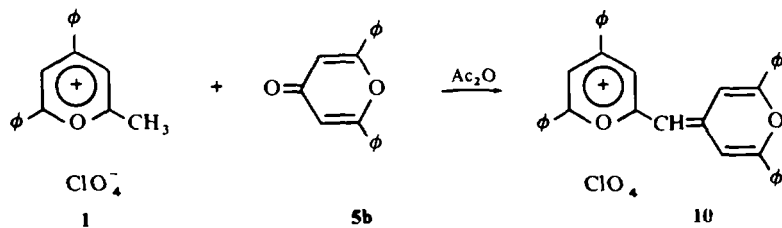


FIG 2

TABLEAU I

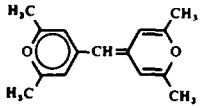
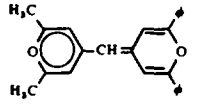
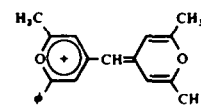
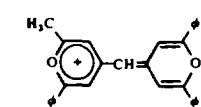
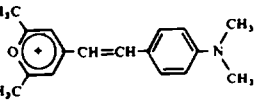
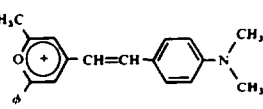
Matières premières 	Dérivé de carbonylé 	Solvant de condensation	Pyryloxyssane perchlorate 	Formule brute	R ⁴ , %	F C Solvant de rectif	UV visible		Cal.	Trév	Remarques	
							λ_{max}^* nm CH ₃ CN	λ_{max} nm CH ₃ COOH Fluorescence HClO ₄				
		Ac ₂ O		6a C ₁₃ H ₁₁ ClO ₆	43	203 AcOH	292	294	54.81	5.20	10.79	Cristaux violets Eclat métallique
R = CH ₃		Ac ₂ O		6b C ₂₂ H ₁₇ ClO ₆	80	237 AcOH	363	400	66.30	4.67	7.83	Lit (2) F = 223-224 °C $\lambda_{\text{max}}^*/\text{EtOH}$ 512 nm
		EtOH absolu		7a C ₁₁ H ₁₀ NClO ₅ (CH ₃) ₂	95	184 EtOH	296	368	57.71	5.70	10.01	Cristaux verdâtres
		Ac ₂ O		6c C ₂₀ H ₁₉ ClO ₆	50	240 AcOH	332	356	61.45	4.90	9.07	Cristaux rouges
		Ac ₂ O		6d C ₃₀ H ₂₃ ClO ₆	72	268 AcOH	360	365	69.96	4.50	6.88	Cristaux rouge-sang
R = ϕ		EtOH absolu		7b C ₂₂ H ₁₂ NClO ₅ (CH ₃) ₂	80	234 EtOH	352	392	63.54	5.33	8.52	Cristaux vert-éclat métallique

* Les chiffres soulignés correspondent aux bandes cyaniniques (X)

Dans le cas du composé isomère dissymétrique 10, l'allure de la bande X est différente et le rapport X/Y est inférieur à l'unité. La Fig. 1 rend compte de cette différence.

Le Tableau III indique les maxima d'absorption de la bande X des monométhines 6 en solution dans l'acétonitrile.

TABLEAU II

No.	Perchlorate	δ ppm		
6a		2.51 5.88 7.25	4 CH ₃ équi H méthinique 4 H vinyliques	Solvant (CD ₃) ₂ CO
6b		2.51 6.10	2 CH ₃ équi H méthinique	Solvant C ₆ H ₅ NO ₂
6c		2.50 2.70	2 CH ₃ équi (6 protons) 1 CH ₃ isolé	Solvant C ₆ H ₅ NO ₂
6d		2.80 5.98	CH ₃ H méthinique	Solvant C ₆ H ₅ NO ₂
7a		2.67 3.10	2 CH ₃ · C (CH ₃) ₂ N	Solvant C ₆ H ₅ NO ₂
7b		2.80 3.10	CH ₃ · C (CH ₃) ₂ N-	Solvant C ₆ H ₅ NO ₂

L'examen de ce tableau révèle une régularité remarquable dans le déplacement de la bande cyaninique X, sans modification de son allure, en fonction des substituants portés par les deux noyaux pyrylium (ϕ , CH₃).

Nous constatons que le remplacement d'un méthyle par un phényle sur un noyau substitué par deux méthyles provoque un déplacement bathochrome de 24 nm (6a → 6c).

Lorsqu'on remplace un méthyle par un phényle sur le noyau portant déjà un phényle, le déplacement est toujours bathochrome mais il est de l'ordre de 14 nm.

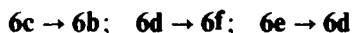
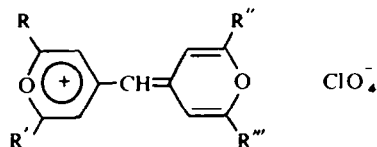


TABLEAU III. POSITION DE LA BANDE X DANS LA SÉRIE

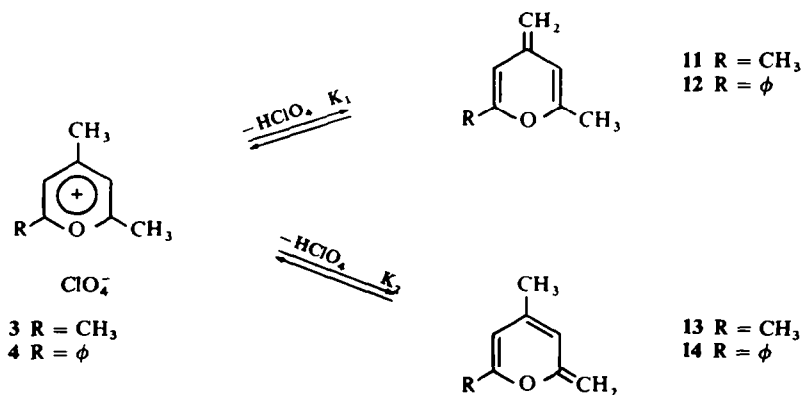


No. de cyanine	R	R'	R''	R'''	λ_{\max} nm CH ₃ CN	$\Delta\lambda$
6a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	466	} 24 nm
6c	ϕ	CH ₃	CH ₃	CH ₃	490	
6b	ϕ	ϕ	CH ₃	CH ₃	504	} 14 nm
6d	ϕ	ϕ	ϕ	CH ₃	529	
6f*	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	543	} 24 nm
6e	CH ₃	ϕ	ϕ	CH ₃	513	
						6c $\xrightarrow{23 \text{ nm}}$ 6e $\xleftarrow{16 \text{ nm}}$ 6d

* Lit.⁵

Dans la série des sels de diméthyl-2,4 pyrylium, nous expliquons la réactivité sélective du méthyle en γ par le fait que les pyrylocyanines, issues de la condensation des dérivés carbonylés sur les sels de pyrylium possédant un méthyle actif en position α ou γ , sont des produits cinétiques qui se font par des intermédiaires pyraniques.

En effet, les perchlorates 3 et 4 peuvent être considérés comme les acides conjugués de deux méthylène-pyranes à savoir :

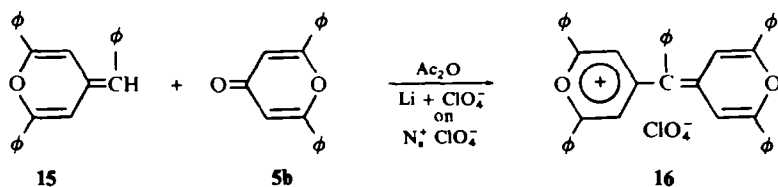


Les méthylène-pyrannes **11**, **12**, **13** et **14** ne sont pas isolables,⁶ mais le fait que toutes les réactions étudiées conduisent systématiquement aux produits provenant de la condensation exclusive du méthyle en γ prouve que $K_1 \gg K_2$.

De même, Balaban et ses collaborateurs ont effectué l'étude de la deutération du perchlorate **3**.^{7,8} Ils ont constaté que le méthyle en position γ se deutère 10 fois plus rapidement que le méthyle en position α . Ils postulent que les intermédiaires sont des méthylène-pyrannes-anhydrobases des sels de pyrylium.

Une hypothèse concernant le mécanisme de formation des pyrylocyanines dans l'anhydride acétique a été émise.⁹ Elle propose également le méthylène-pyranne comme intermédiaire.

Nous avons mis en oeuvre une réaction opposant un méthylène-pyranne stable, le diphenyl-2,6 benzylidène-4 pyranne **15**, à la diphenyl-2,6 pyrone-4 **5b** dans l'anhydride acétique en présence de sel ($\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$ ou $\text{Na}^+ \text{ClO}_4^-$).



La pyrylocyanine **16**, obtenue avec un très bon rendement, a été comparée à un échantillon original.¹⁰

PARTIE EXPERIMENTALE

Avec la collaboration technique de R. Fugnitto.

Les points de fusion ont été déterminés au tube capillaire. Les spectres UV et Vis. ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile sur un spectrographe Perkin-Elmer 137 UV. Les spectres de RMN ont été enregistrés par M. Chauffaille, sur un appareil A-60 et sont exprimés en δ ppm par rapport au tétraméthylsilane pris comme étalon interne. Les microanalyses ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse de la Faculté des Sciences de Paris, par M. Dorme.

Matères premières

Perchlorate de méthyl-2, diphenyl-4,6 pyrylium **1**.¹¹ Perchlorate de triméthyl-2,4,6 pyrylium **3**.¹² Perchlorate de diméthyl-2,4 phényl-6 pyrylium **4**.¹³ Diphenyl-2,6 benzylidène-4 pyranne **15**.¹⁰ Diméthyl-2,6 pyrone-4.¹⁴ Diphenyl-2,6 pyrone-4 et Méthyl-2 phényl-6 pyrone-4.¹⁴

Pyrylomonéthines **6**

Mode opératoire général. Le perchlorate **3** ou **4** (0.01 mole) est porté à l'ébullition avec la quantité équimoléculaire de γ -pyrone **5** dans 10 ml d'anhydride acétique durant 10 à 20 min. Le mélange devient coloré au commencement du reflux. Après refroidissement, le produit cristallise ou est précipité par de l'éther. Purification par recristallisation dans l'acide acétique.

Pyrylocyanines **7**

Le perchlorate **3** ou **4** (0.01 mole) est porté à l'ébullition dans 15 ml d'éthanol absolu avec la quantité équimoléculaire du p-N.N diméthylaminobenzaldéhyde, durant 20 min. Le mélange devient coloré dès l'introduction de l'aldéhyde.

Après refroidissement, le produit cristallise ou est précipité par de l'éther. Recristallisation dans l'éthanol.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ O. Riester. Thèse. Bonn (1937)
- ² J. Kelemen et R. Wizinger. *Helv. Chim. Acta* **45**, 1908 (1962)
- ³ Idem.. *Ibid.* **45**, 1918 (1962)
- ⁴ G. N. Lewis et J. B. Bigeleisen. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2102 (1943)
- ⁵ J. A. Van Allan. G. A. Reynolds et D. P. Maier. *J. Org. Chem.* **33**, 4418 (1968)
- ⁶ D. Fărcasiu et E. Gard. *Tetrahedron* **24**, 4741 (1968)
- ⁷ C. C. Rentia. A. T. Balaban et Z. Simon. *Rev. Roum. Chim.* **11**, 1193 (1966)
- ⁸ E. Gard. A. Vasilescu. G. D. Mateescu et A. T. Balaban. *J. labelled Compounds* **3**, 196 (1967)
- ⁹ ^a M. Simalty. J. Carretto et S. Sib. *Tetrahedron Letters* 1567 (1969);
^b M. Simalty. J. Carretto et S. Sib. *Bull. Soc. Chim.* 3926 (1970)
- ¹⁰ H. Strzelecka. *Ann. Chim.* 201 (1966)
- ¹¹ O. Diels et K. Alder. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60**, 716 (1927)
- ¹² K. Hafner et H. Kaiser. *Org. Synth.* **44**, 101 (1964)
- ¹³ S. V. Krivun. Zh. V. Shiyan et G. N. Dorofcenko. *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 167 (1964)
- ¹⁴ W. Borsche et W. Peter. *Liebigs Ann.* **453**, 148 (1927)