

CYCLISATION D' α -CYANHYDRINES γ -ALLENIQUES EN DIHYDRO-3,6 CYANO-2
 2H-PYRANNES.

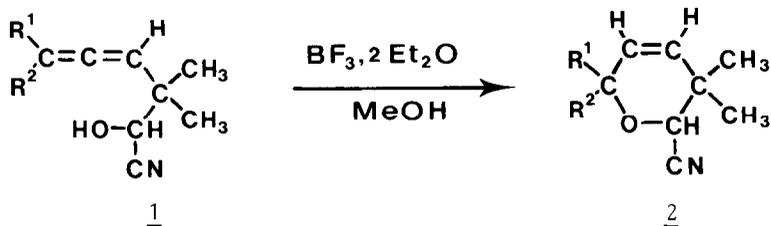
Jacques GRIMALDI* et Antoine CORMONS

Laboratoire associé au CNRS n°109, Centre de St-Jérôme,
 Rue H.Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13, France.

Summary : Cyclisation of γ -allenic cyanohydrins, in the presence of methanolic solution of BF_3 dietherat, leads to 3,6-dihydro-2-cyano-2H-pyrans.

La cyclisation de dérivés β -alléniques à fonction simple conduit à des hétérocycles (1). Il nous a semblé intéressant de cycliser des dérivés alléniques à fonctions complexes, la littérature ne mentionnant à ce sujet que la cyclisation des β -cétosters alléniques (2). Nous présentons ici les résultats obtenus à partir des α -cyanhydrines γ -alléniques.

L'action de BF_3 diéthérate en solution dans le méthanol (3) sur les α -cyanhydrines γ -alléniques 1 conduit aux dihydro-3,6 cyano-2 2H-pyrannes 2 qui se présentent sous la forme de liquides incolores.



2a : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; * 2b : $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$;

2c : $\text{R}^1 - \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$.

* 2b se présente sous la forme de deux épimères dans un rapport d'environ 60/40.

Les résultats obtenus montrent que la cyclisation est provoquée par l'hétéroatome capable de libérer un proton, ce qui confirme nos résultats précédents (1c, 1d et 4) et que seule la cyclisation 6-endo-trig est observée (5). Comme dans le cas des alcools β -alléniques (1b) la présence de deux groupements alkyle est nécessaire pour permettre la cyclisation. L'action du tétrafluoroborate d'argent en tant que catalyseur de cyclisation (1c et 1d) s'est révélée inopérante.

Les α -cyanhydrines β -alléniques 1 ont été obtenues de manière classique par action de KCN sur des aldéhydes β -alléniques dont la synthèse est aisée (6).

Les spectres de RMN (^1H et ^{13}C), IR et de masse et les résultats de la microanalyse sont en accord avec la structure des dihydro-3,6 cyano-2 H-pyrannes 2 (7).

Références et notes :

- 1- a) J. GRIMALDI, C.R.Acad.Sci.Paris, 1978, 286, C, 593.
 b) J. GRIMALDI et A. CORMONS, C.R.Acad.Sci.Paris, 1979, 289, C, 373.
 c) J. GRIMALDI et A. CORMONS, Tetrahedron Letters, 1985, 26, 825.
 d) J. GRIMALDI et A. CORMONS, Tetrahedron Letters, 1986, 27, 5089.
- 2- T. DELAIR et A. DOUTHEAU, Tetrahedron Letters, 1986, 27, 2859.
- 3- On porte à reflux pendant au moins 30 h. une solution méthanolique (20 ml) de 10 mmoles de cyanhydrine 1 et 12 mmoles de BF_3 diéthérate. On ajoute ensuite une solution aqueuse de Na_2CO_3 à 5%, on extrait à l'éther, on sèche sur sulfate de magnésium anhydre. Après avoir chassé le solvant, les dihydro-3,6 cyano-2 H-pyrannes 2 sont isolés par CPV préparative (colonne UV 101 à 5% sur chromosorb G, chauffée à 100°C).
- 4- Les nitriles β -alléniques n'ont pu être cyclisés.
- 5- J. E. BALDWIN, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1976, 734.
- 6- R. S. BLY et S. U. KOOCK, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 3392.
- 7- IR (pur), cm^{-1} ; RMN ^1H (CCl_4 , spectromètre Varian EM 360, δ en ppm/TMS); RMN ^{13}C (CDCl_3 , spectromètre Varian XL 200, δ en ppm/TMS); Masse (70 eV, M/e, (intensité relative/pic de base)).
2a: Rdt: 74%; IR: 3025, 2250 (vCN très faible), 1075; RMN ^1H : 5.40 (s. 2H), 4.12 (s. 1H), 1.25 (s. 3H), 1.30 (s. 3H), 1.19 (s. 3H), 1.07 (s. 3H); RMN ^{13}C : 132.19 (d), 131.73 (d), 116, 89 (s), 74.66 (s), 69.57 (d), 34.36 (s), 28.75 (q), 25.60 (q), 24.70 (q), 23.10 (q); Masse: 165 (1.2) (M^+), calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$: 165.11536, trouvée: 165.1168, 150 (100), 123 (3), 108 (25), 96 (36), 95 (18), 43 (39), 41 (11).
2b: Rdt: 68%; IR: 3025, 2250 (vCN très faible), 1080; RMN (présence de deux épimères): RMN ^1H : 5.44 (s. perturbé, 2H), 4.16 et 4.14 (s. 1H), 1.57 et 1.52 (q. 2H, J = 7.5 Hz), 1.24 (s. 3H), 1.21 (s. 3H), 1.07 (s. 3H), 0.91 et 0.89 (t. 3H, J = 7, 5 Hz); RMN ^{13}C : 132.92, 131.89, 131.67 et 130.87 (2d), 117.55 (s), 77.16 (s), 69.39 (d), 34.33 (s), 34.85 et 31.12 (t), 25.09, 24.87, 24.75, 23.76, 23.28 et 22.96 (3q), 8.19 et 8.10 (q); Masse: 179 (1.2) (M^+), 164 (19), 150 (55), 123 (15), 109 (21), 108 (23), 96 (21), 95 (21), 57 (29), 43 (100), 41 (53).
2c: Rdt: 65%; IR: 3030, 2250 (vCN très faible), 1085; RMN ^1H : 5.43 (s. 2H), 4.12 (s. 1H), 1.50 (massif, 10H), 1.20 (s. 3H), 1.05 (s. 3H); RMN ^{13}C : 132.23 (d), 131.83 (d), 117.60 (s), 75.32 (s), 69.06 (d), 37.20 (t), 34.81 (s), 33.24 (t), 25.25 (t), 24.73 (q), 23.28 (q), 21.46 (t), 21.35 (t); Masse: 205 (6) (M^+), 190 (12), 162 (20), 86 (65), 84 (100), 47 (27), 43 (25), 41 (20).