

Communication / Preliminary communication

Préparation d'orthoesters originaux par addition d'acides carboxyliques sur des acétals cycliques de cétènes

Pierre Babin ^{a,*}, Stéphanie Desrousseaux ^b, Sophie Tabuteau ^b,
Nadège Vincent ^b, Bernard Bennetau ^b

^a Laboratoire de chimie thérapeutique, université Victor-Ségalen, Bordeaux-2, 146, rue Léo-Saignat, 33076 Bordeaux, France

^b LCOO UMR 5802 CNRS, université Bordeaux-1, 351, cours de la Libération, 33405 Talence, France

Reçu le 13 janvier 2003 ; accepté le 7 mars 2003

Résumé

Des orthoesters originaux ont été préparés par addition d'acides carboxyliques sur la double liaison exocyclique de 2-alkylidène-benzo[1,3]dioxin-4-ones. *Pour citer cet article : P. Babin et al., C. R. Chimie 6 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Original orthoesters have been prepared by addition of carboxylic acids on the exocyclic double bond of 2-alkylidene-benzo[1,3]dioxin-4-ones. *To cite this article: P. Babin et al., C. R. Chimie 6 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : 2-alkylidène-benzo[1,3]dioxin-4-ones ; orthoesters ; acétals cycliques de cétènes ; oates de 2-alkyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yles

Keywords: 2-alkylidene-benzo[1,3]dioxin-4-ones; orthoesters; cyclic ketenes acetals; 2-alkyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl oates

1. Introduction

Nous avons récemment publié la synthèse de 2-alkylidène-benzo[1,3]dioxin-4-ones [1, 2], une famille d'hétérocycles de structure originale. Au cours de ce travail, nous avons découvert que l'hydrolyse ménagée de la 2-méthylidène-benzo[1,3]dioxin-4-one conduit à un composé d'addition (Fig. 1).

La formation de l'orthoester peut s'expliquer par l'addition, dans un premier temps, d'une molécule

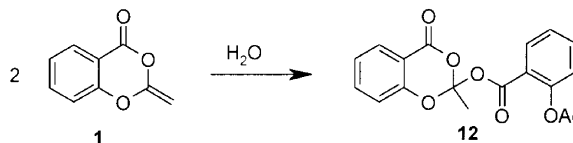


Fig. 1. Hydrolyse ménagée de la 2-méthylidène-benzo[1,3]dioxin-4-one.

d'eau sur la double liaison exocyclique, suivie d'un réarrangement en acide acétyloxybenzoïque, lequel s'additionne, dans un deuxième temps, sur une deuxième molécule de benzodioxinone (Fig. 2).

* Auteurs correspondants.

Adresse e-mail : p.babin@lcoo.u-bordeaux1.fr (P. Babin).

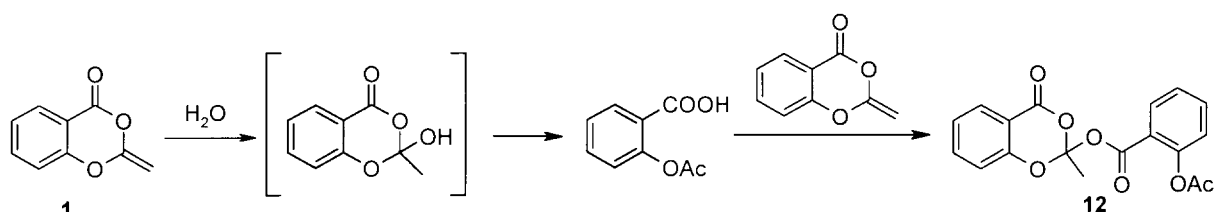


Fig. 2. Mécanisme proposé de l'hydrolyse de 1.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons étudié l'addition d'acides carboxyliques sur quelques alkyldène-benzo[1,3]dioxin-4-ones.

2. Résultats et discussion

Nous avons effectué l'addition de divers acides carboxyliques sur des 2-alkyldène-benzo[1,3]dioxin-4-ones, dont la préparation a été décrite antérieurement [1, 2], à température ambiante ou au reflux (Fig. 3).

L'ensemble de nos résultats ainsi que les conditions opératoires sont rassemblés dans le Tableau 1.

L'avancement des réactions a été suivi par chromatographie sur couche mince. Dans tous les cas, nous avons observé la formation de l'orthoester attendu. Tous les produits ont été purifiés par recristallisation dans le minimum d'acétate d'éthyle, à l'exception du composé **11**, qui a été isolé par distillation, et des composés **16** et **17**, qui ont été purifiés par *flash* chromatographie sur colonne de silice.

Les produits isolés sont en bon accord avec les RMN ^1H et ^{13}C ainsi qu'avec les spectres IR. Le signal le plus caractéristique est celui du carbone de la fonction orthoester. Ce signal, qui se situe vers 113 ppm, est caractéristique du carbone sp^3 des orthoesters obtenus. Cette structure est aussi confirmée par la spectroscopie infrarouge, puisque dans tous les cas la bande anhydride, caractéristique des produits ouverts [3], est absente (Fig. 4).

Tous les orthoesters décrits dans ce mémoire sont originaux, à l'exception du composé **12**. Il faut cependant noter que ce composé a été obtenu selon une méthode [3] à l'intérêt synthétique limité, car elle ne permet d'obtenir que des orthoesters correspondant à la réaction entre deux molécules du dérivé benzoïque de départ (Fig. 4).

À notre connaissance, il n'existe que trois publications décrivant l'addition d'acides carboxyliques sur un acétal de cétène cyclique. Deux indiquent l'addition de l'acide acétique sur un acétal de cétène dihalogénée [4, 5] ; la troisième décrit l'addition d'acides sur des acétals de cétènes cycliques, mais conduit uniquement aux diesters correspondants [6] (Fig. 5).

Toutefois, les auteurs n'ont jamais mentionné la présence d'orthoesters. Il est probable que les conditions opératoires choisies et la méthode de purification retenue (la chromatographie sur colonne de silice) conduisent aux diesters par ouverture du cycle, après addition de l'acide carboxylique sur la double liaison exocyclique.

Cette hypothèse semble confirmée dans le cas de l'orthoester **16**, que nous n'avons pu purifier par recristallisation, mais uniquement par chromatographie sur silice ; le rendement en orthoester chute à 8%, alors que ce dérivé était très largement majoritaire avant purification. De plus, les produits d'ouverture sont indétectables par CCM dans le brut de réaction, alors

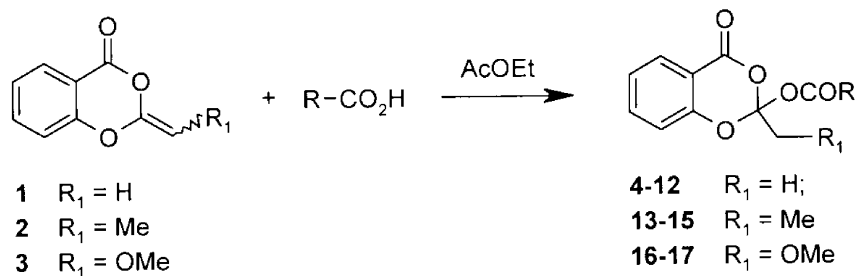
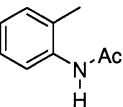
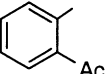
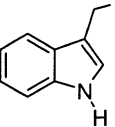
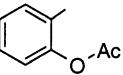
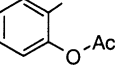
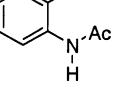
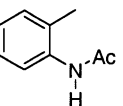
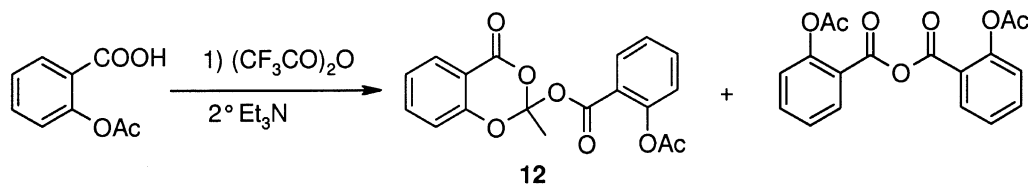


Fig. 3. Addition d'acides carboxyliques sur quelques 2-alkyldène-benzodioxinones.

Tableau 1
Orthoesters synthétisés

Entrée	R ¹	R	Durée (h)	Produit	Rdt ^a (%)
1	H	Me–	18	4	41
2	H	MeCO–O–CH ₂ –	18	5	57
3	H		40	6	59
4	H		24	7	80
5	H		18	8	71
6	H	Ac–	18	9	92
7	H	PhCH ₂ –	24	10	85
8	H	<i>t</i> -Bu–	18 ^b	11	70
9	H		18	12	57
10	Me		18 ^b	13	43
11	Me		18 ^b	14	50
12	Me	Me–	18 ^b	15	37
13	MeO		18 ^b	16	8
14	MeO	Me–	18 ^b	17	44

^a Après purification ; ^b température de réaction : 60 °C.

Fig. 4. Préparation de **12** selon Falborg et al. [3].

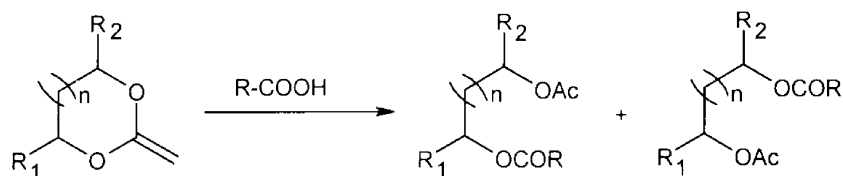


Fig. 5. Synthèse de diesters par addition d'acides carboxyliques sur des acétals de cétènes.

qu'ils sont très largement majoritaires après passage sur colonne de silice.

3. Conclusion

Cette étude confirme l'hypothèse selon laquelle il est possible de synthétiser des orthoesters originaux par addition d'acides carboxyliques sur des acétals de cétènes substitués. De plus, la méthode que nous proposons ici est d'une portée beaucoup plus générale que celles précédemment décrites, puisqu'il est permis de combiner une large variété d'acides carboxyliques et de benzodioxinones.

4. Partie expérimentale

4.1. Généralités

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC 250 à 250 MHz. Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre Perkin Elmer FT-IR Paragon 1000.

4.2. Mode opératoire général

Sous atmosphère d'argon, une solution de 6 mmol de 2-alkylidène-benzo[1,3]dioxin-4-one et 6 mmol d'acide carboxylique dans 5 ml d'acétate d'éthyle est agitée à température ambiante (ou 60 °C) pendant 18–40 h (voir Tableau 1). Après élimination des produits légers sous pression réduite, l'orthoester attendu est recristallisé (sauf mention spéciale) dans le minimum d'acétate d'éthyle.

4.2.1. Acétate

de 2-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl **4**
 $F = 84$ °C.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,84 (s, 3H, CH_3) ; 2,14 (s, 3H, CH_3) ; 6,99 (d, 1H, $^3J = 8,2$ Hz) ; 7,16 (dd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz) ; 7,55 (dd, 1H, $^3J = 8,2$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz) ; 7,91 (d, 1H, $^3J = 7,6$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 21,3 ; 23,9 ; 113,1 (C_q sp^3) ; 116,0 ; 116,9 ; 123,9 ; 129,4 ; 136,8 ; 153,7 ; 158,4 ; 167,1.

IRFT (KBr) $\nu = 1768$; 1745 cm^{-1} .

Anal. calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$: C, 59,46 ; H, 4,54 ; trouvé : C, 59,39 ; H, 4,58.

4.2.2. Acétoxy-acétate

de 2-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl **5**
 $F = 90$ °C.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 2,03 (s, 3H, CH_3) ; 2,24 (s, 3H, CH_3) ; 4,28–4,35–4,40–4,47 (système AB, 2H, CH_2) ; 7,07 (dd, 1H, $^3J = 8,2$ Hz, $^4J = 0,6$ Hz) ; 7,25 (ddd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 0,6$ Hz) ; 7,64 (ddd, 1H, $^3J = 8,2$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,8$ Hz) ; 7,99 (dd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,8$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 20,2 ; 24,1 ; 60,3 ; 113,9 (C_q sp^3) ; 116,8 ; 117,1 ; 124,2 ; 129,5 ; 137,0 ; 153,9 ; 158,2 ; 164,8 ; 170,1.

IRFT (KBr) $\nu = 1769$; 1750 cm^{-1} .

Anal. calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$: C, 55,72 ; H, 4,32 ; trouvé : C, 54,88 ; H, 4,45.

4.2.3. 2-Acétylamino-benzoate

de 2-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl **6**
 $F = 146$ °C.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 2,22 (s, 3H, CH_3) ; 2,35 (s, 3H, CH_3) ; 6,89–6,95 (m, 1H) ; 7,09–7,13 (m, 1H) ; 7,16–7,24 (m, 1H) ; 7,43–7,52 (m, 1H) ; 7,58–7,67 (m, 2H) ; 7,99 (d, 1H, $^3J = 7,8$ Hz) ; 8,63 (d, 1H, $^3J = 7,8$ Hz) ; 10,30 (s, 1H, échangeable à l'eau lourde).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 24,2 ; 25,5 ; 112,9 ; 113,4 (C_q sp^3) ; 116,9 ; 117,1 ; 120,4 ; 122,5 ; 124,2 ; 129,5 ; 130,8 ; 135,6 ; 137,1 ; 142,2 ; 153,6 ; 158,1 ; 164,7 ; 169,1.

IRFT (KBr) $\nu = 3327$; 1750 ; 1709 ; 1697 cm^{-1} .

Anal. calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_6$: C, 63,34 ; H, 4,43 ; N, 4,10 ; trouvé : C, 63,41 ; H, 4,39 ; N, 3,99.

4.2.4. 2-Acétyl-benzoate

de 2-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl 7

F = 104 °C.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 2,28 (s, 3H, CH₃) ; 2,36 (s, 3H, CH₃) ; 6,99 (d, 1H, ³J = 8,5 Hz) ; 7,16 (dd, 1H, ³J = 7,6 Hz, ³J = 7,6 Hz) ; 7,30–7,40 (m, 4H) ; 7,56 (dd, 1H, ³J = 8,5 Hz, ³J = 7,6 Hz) ; 7,88 (d, 1H, ³J = 7,6 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 23,7 ; 29,1 ; 113,2 (C_q sp³) ; 117,0 ; 117,1 ; 124,1 ; 127,0 ; 128,8 ; 129,4 ; 129,5 ; 130,6 ; 132,2 ; 137,0 ; 141,5 ; 153,7 ; 158,4 ; 163,8 ; 201,4.

IRFT (KBr) ν = 1761 ; 1746 ; 1694 cm⁻¹.

Anal. calc. pour C₁₈H₁₄O₆ : C, 66,26 ; H, 4,32 ; trouvé : C, 66,23 ; H, 4,39.

4.2.5. (1H-Indol-3-yl)-acétate

de 2-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl 8

F = 121 °C.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 2,27 (s, 3H, CH₃) ; 3,55 (s, 2H, CH₂) ; 6,87–7,43 (m, 8H) ; 7,77 (d, 1H, ³J = 7,4 Hz) ; 8,23 (s, 1H, échangeable à l'eau lourde).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 24,0 ; 31,9 ; 106,7 ; 111,4 ; 113,0 (C_q sp³) ; 116,4 ; 116,7 ; 118,4 ; 119,7 ; 122,1 ; 123,4 ; 123,8 ; 127,7 ; 129,0 ; 136,0 ; 136,5 ; 153,4 ; 158,9 ; 168,4.

IRFT (KBr) ν = 3352 ; 1759 ; 1746 ; 1736 ; 1617 cm⁻¹.

Anal. calc. pour C₁₉H₁₅NO₅ : C, 67,65 ; H, 4,48 ; N, 4,15 ; trouvé : C, 67,78 ; H, 4,39 ; N, 4,21.

4.2.6. 2-Oxo-propionate

de 2-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl 9

F = 94 °C.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 2,19 (s, 3H, CH₃) ; 2,21 (s, 3H, CH₃) ; 6,95 (d, 1H, ³J = 8,2 Hz) ; 7,16 (dd, 1H, ³J = 7,6 Hz, ³J = 7,6 Hz) ; 7,56 (ddd, 1H, ³J = 7,6 Hz, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 1,2 Hz) ; 7,88 (dd, 1H, ³J = 7,6 Hz, ⁴J = 1,2 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 24,2 ; 26,7 ; 113,0 (C_q sp³) ; 117,3 ; 117,4 ; 124,8 ; 129,9 ; 137,6 ; 153,7 ; 157,1 ; 158,0 ; 190,3.

IRFT (KBr) ν = 1773 ; 1757 ; 1735 ; 1694 cm⁻¹.

Anal. calc. pour C₁₂H₁₀O₆ : C, 57,60 ; H, 4,03 ; trouvé : C, 57,74 ; H, 4,11.

4.2.7. Phényl-acétate

de 2-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl 10

F = 89 °C.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 2,17 (s, 3H, CH₃) ; 3,39 (s, 2H, CH₂) ; 6,89–6,93 (m, 2H) ; 7,08–7,12 (m, 5H) ; 7,48 (ddd, 1H, ³J = 7,8 Hz, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 1,3 Hz) ; 7,84 (dd, 1H, ³J = 7,8, ⁴J = 1,5 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 23,9 ; 41,7 ; 113,2 (C_q sp³) ; 116,3 ; 116,8 ; 123,9 ; 127,2 ; 128,5 ; 128,8 ; 129,4 ; 132,7 ; 136,7 ; 153,5 ; 158,3 ; 167,6.

IRFT (KBr) ν = 1760 ; 1616 cm⁻¹.

Anal. calc. pour C₁₇H₁₄O₅ : C, 68,45 ; H, 4,73 ; trouvé : C, 68,32 ; H, 4,66.

4.2.8. 2,2-Diméthyl-propionate

de 2-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl 11

Eb_{0,5} mm = 150 °C

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 0,91 (s, 9H, 3CH₃) ; 2,20 (s, 3H, CH₃) ; 7,05 (d, 1H, ³J = 7,9 Hz) ; 7,20 (dd, 1H, ³J = 7,6 Hz, ³J = 7,6 Hz) ; 7,60 (dd, 1H, ³J = 7,6 Hz, ³J = 7,9 Hz) ; 7,98 (d, 1H, ³J = 7,6 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 23,9 ; 26,9 ; 39,4 ; 113,7 (C_q sp³) ; 116,3 ; 117,0 ; 124,1 ; 129,2 ; 136,6 ; 153,7 ; 158,7 ; 174,4.

IRFT (film) ν = 1756 ; 1616 cm⁻¹.

Anal. calc. pour C₁₄H₁₆O₅ : C, 63,63 ; H, 6,10 ; trouvé : C, 63,75 ; H, 6,14.

4.2.9. 2-Acétoxy-benzoate

de 2-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl 12

F = 120 °C.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 2,35 (s, 3H) ; 2,37 (s, 3H) ; 6,98–7,22 (m, 4H) ; 7,42–7,63 (m, 2H) ; 7,7 (dd, 1H, ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz) ; 7,98 (dd, 1H, ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 20,9 ; 24,0 ; 113,0 (C_q sp) ; 116,8 ; 117,0 ; 122,1 ; 123,9 ; 124,1 ; 126,0 ; 129,4 ; 131,7 ; 134,7 ; 137,0 ; 150,8 ; 153,5 ; 158,3 ; 160,5 ; 169,5.

IRFT (KBr) ν = 1770 ; 1744 ; 1617 ; 1604 cm⁻¹.

Anal. calc. pour C₁₈H₁₄O₇ : C, 63,16 ; H, 4,12 ; trouvé : C, 62,45 ; H, 4,18.

4.2.10. 2-Acétoxy-benzoate

de 2-éthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl 13

F = 94 °C

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 1,22 (t, 3H, ³J = 7,5 Hz) ; 2,36 (s, 3H) ; 2,67 (q, 1H, ³J = 7,5 Hz) ; 2,68 (q, 1H, ³J = 7,5 Hz) ; 7,04 (dd, 1H, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 1,1 Hz) ; 7,11 (dd, 1H, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 0,9 Hz) ; 7,12–7,26 (m, 2H) ; 7,53 (ddd, 1H, ³J = 6,9 Hz, ³J = 7 Hz, ⁴J = 1,6 Hz) ; 7,61 (ddd, 1H, ³J = 8 Hz, ³J = 7,2 Hz,

$^4J = 1,7$ Hz) ; 7,74 (dd, 1H, $^3J = 7,9$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz) ; 8,02 (dd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,3$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 7,2 ; 20,9 ; 29,7 ; 113,1 (C_q sp 3) ; 117 ; 118,7 ; 122,1 ; 124 ; 124,1 ; 126,1 ; 129,4 ; 131,7 ; 134,7 ; 137 ; 150,7 ; 153,8 ; 158,6 ; 160,4 ; 169,4.

IRFT (KBr) $\nu = 1769$; 1747 ; 1612 ; 1609 cm^{-1} .

Anal. calc. pour $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_7$: C, 64,04 ; H, 4,53 trouvé : C, 63,95 ; H, 4,49.

4.2.11. 2-Acétylamino-benzoate de 2-éthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl **14**

$F = 128$ °C

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,24 (t, 3H, $^3J = 7,4$ Hz) ; 2,26 (s, 3H) ; 2,71 (q, 2H, $^3J = 7,4$ Hz) ; 6,97 (dd, 1H, $^3J = 7,4$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz) ; 7,15 (d, 1H, $^3J = 8,1$ Hz) ; 7,24 (dd, 1H, $^3J = 7,4$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz) ; 7,52 (ddd, 1H, $^3J = 7,4$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz) ; 7,57–7,74 (m, 2H) ; 8,02 (dd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz) ; 8,66 (d, 1H, $^3J = 8,6$ Hz) ; 10,7 (s élargi, 1H, échangeable à l'eau lourde).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 7,3 ; 25,5 ; 29,9 ; 112,9 ; 113,5 (C_q sp 3) ; 116,9 ; 118,9 ; 120,6 ; 122,7 ; 124,2 ; 129,6 ; 130,9 ; 135,7 ; 137,2 ; 142,2 ; 153,8 ; 159,6 ; 164,7 ; 169,3.

IRFT (KBr) $\nu = 3331$; 1768 ; 1700 ; 1617 cm^{-1} .

Anal. calc. pour $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_6$: C, 64,22 ; H, 4,82 ; N, 3,94 ; trouvé : C, 64,33 ; H, 4,80 ; N, 3,99.

4.2.12. Acétate

de 2-éthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl **15**

$F = 58$ °C

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,14 (t, 3H, $^3J = 7,5$ Hz) ; 1,9 (s, 3H) ; 2,54 (q, 1H, $^3J = 7,5$ Hz) ; 2,56 (q, 1H, $^3J = 7,5$ Hz) ; 7,07 (dd, 1H, $^3J = 8,2$ Hz, $^4J = 0,8$ Hz) ; 7,22 (ddd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 0,8$ Hz) ; 7,63 (ddd, 1H, $^3J = 8,2$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz) ; 8,0 (dd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 7,3 ; 21,4 ; 29,6 ; 113,7 (C_q sp 3) ; 116,9 ; 118,2 ; 123,8 ; 129,4 ; 136,8 ; 153,8 ; 162,9 ; 169,3.

IRFT (KBr) $\nu = 1756$; 1616 cm^{-1} .

Anal. calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$: C, 61,01 ; H, 5,12 ; trouvé : C, 60,89 ; H, 5,19.

4.2.13. 2-Acétylamino-benzoate de 2-méthoxy-méthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl **16**

$F = 122$ °C ; colonne de silice : éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (8:2).

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 2,13 (s, 3H) ; 3,46 (s, 3H) ; 4,2 (s, 2H) ; 6,85 (ddd, 1H, $^3J = 8,1$ Hz, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,1$ Hz) ; 7,06 (d, 1H, $^3J = 8,2$ Hz) ; 7,13 (ddd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz) ; 7,39 (ddd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz) ; 7,54 (ddd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz) ; 7,65 (dd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, $^4J = 1,8$ Hz) ; 7,87 (dd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz) ; 8,6 (d, 1H, $^3J = 8,5$ Hz) ; 10,5 (s élargi, 1H, échangeable à l'eau lourde).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 25,5 ; 60,3 ; 72,7 ; 112,8 ; 113,4 (C_q sp 3) ; 115,7 ; 117 ; 120,5 ; 122,6 ; 124,4 ; 129,7 ; 131,2 ; 135,8 ; 137,3 ; 142,2 ; 153,6 ; 158,9 ; 164,5 ; 169,6.

IRFT (KBr) $\nu = 3339$; 1774 ; 1701 ; 1618 cm^{-1} .

Anal. calc. pour $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_7$: C, 61,45 ; H, 4,61 ; N, 3,77 ; trouvé : C, 61,41 ; H, 4,63 ; N, 3,81.

4.2.14. Acétate de 2-méthoxyméthyl-4-oxo-4H-benzo[1,3]dioxin-2-yl **17**

$F = 72$ °C ; colonne de silice : éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (8/2).

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 2,13 (s, 3H) ; 3,57 (s, 3H) ; 4,37 (s, 2H) ; 7,05 (dd, 1H, $^3J = 8,1$ Hz, $^4J = 0,7$ Hz) ; 7,20 (ddd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 0,7$ Hz) ; 7,61 (ddd, 1H, $^3J = 8,1$ Hz, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz) ; 8,15 (dd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 21,6 ; 62,3 ; 73,1 ; 113,1 (C_q sp 3) ; 116,4 ; 118,5 ; 124,2 ; 130,4 ; 136,2 ; 153,7 ; 164,6 ; 169,3.

IRFT (KBr) $\nu = 1772$; 1704 ; 1607 cm^{-1} .

Anal. calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$: C, 57,14 ; H, 4,80 ; trouvé : C, 57,22 ; H, 4,89.

Remerciements

Ce travail a été soutenu financièrement par Rhodia-Chimie.

Références

- [1] P. Babin, B. Bennetau, Tetrahedron Lett. 42 (2001) 5231.
- [2] P. Babin, B. Bennetau, J. Dunoguès, Rhodia Chimie, application WOFR0000974, priorité FR99/04656.
- [3] L. Falborg, A. Senning, Acta Chem. Scand. 47 (1993) 514.
- [4] Y. Salman, Ö. Makinabakan, L. Yüceer, Tetrahedron Lett. 35 (1994) 9233.
- [5] M.F. Shostakovkii, A.S. Atavin, A.N. Mirskova, G.A. Kalabin, T.S. Proskurina, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 173 (1967) 1360.
- [6] Z. Wu, R.R. Stanley, C.U. Pittman Jr, J. Org. Chem. 64 (1999) 8386.