

ACTION DES COMPOSES ORGANOMAGNESIENS SUR LES PYRONES-2—VIII†

IDENTIFICATION DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

P. LHOSTE, M. MOREAU et J. DREUX*

Laboratoire de Synthèse et de Chimie Organique Appliquée, Université Claude Bernard, ESCIL, 43,
 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France

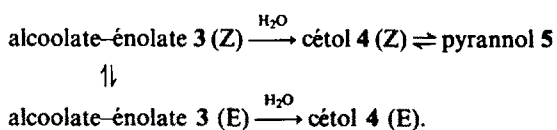
(Received in France 16 December 1983)

Résumé—Les piégeages par l'iodure de méthyle dans le HMPT des intermédiaires réactionnels présents avant hydrolyse dans des réactions engageant l'iodure de méthylmagnésium avec quelques pyrones-2 permettent d'établir une corrélation entre la structure de ces intermédiaires et celle des produits de la réaction. On montre ainsi que l'orientation de ces réactions vers la formation du dihydropyranol ou du cétoéthylénique E dépend de la stéréochimie des intermédiaires magnésiens. Cette étude révèle également la présence d'alcoolates magnésiens cycliques, ce qui indique l'existence avant hydrolyse d'un équilibre tautomère anneau-chaîne.

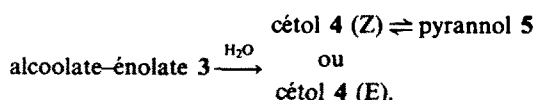
Abstract—The correlation between the structure of the intermediates and final products during the reactions of the methylmagnesium iodide with several 2-pyrones could be established by intercepting the intermediates before hydrolysis using methyl iodide in HMPT. In this way it was possible to show that these reactions either involve the formation of the dihydropyranol or the unsaturated E-ketol depending on the stereochemistry of these intermediates. The presence of cyclic magnesium alkoxides was established so proving the existence of a tautomeric "ring-chain" equilibrium before hydrolysis.

Pour compléter l'étude du mécanisme proposé par Trollet *et al.*¹ concernant l'action des organomagnésiens sur les pyrones-2, il restait à préciser le stade de la réaction déterminant la nature et la configuration des produits isolés.

Il semble probable que la formation sélective des produits hydroxylés linéaires **4** ou cycliques **5** dans ces réactions puisse provenir d'intermédiaires réactionnels de stéréochimies différentes. Les pyranols **5** ne peuvent être obtenus qu'à partir d'entités de configuration Z alors que celles de configuration E conduisent au cétoéthylénique **4**, la divergence de stéréochimie intervenant soit avant soit après hydrolyse (Schéma 1). Dans le premier cas la configuration qui détermine l'obtention de **4** ou **5** est déjà fixée au niveau de l'alcoolate-énolate **3**:



Dans la deuxième hypothèse cette stéréochimie n'est déterminée qu'au niveau de cétoéthylénique **4**:



Les données expérimentales obtenues jusqu'ici ne permettant pas de choisir entre ces différentes voies, nous avons entrepris l'étude des entités présentes dans le milieu avant hydrolyse afin d'en préciser la structure et la stéréochimie.

Divers essais effectués par Trollet² ont montré l'impossibilité de "piéger" l'ion mésomère **2** sous forme d'acétate ou plus simplement d'hydrolyser cette entité anionique résultant d'une monoaddition: il s'est en effet avéré impossible d'arrêter la réaction au stade de la première addition. Dans ces conditions, nous avons été amenés à examiner plus particulièrement les alcoolates-énolates **3**.

Fauvarque³ a montré que l'alkylation des énolates de magnésium dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) peut être un excellent moyen de "piégeage" des entités qui nous intéressent. D'autre part, Leroux *et al.*⁴ signalent que les alcoolates magnésiens présentent une certaine réactivité dans ce solvant vis à vis des halogénures d'alkyle pour former les étheroxydes correspondants. Des essais préliminaires avec plusieurs réactifs (chlorure d'acétyle, anhydride acétique, anhydride trifluoroacétique, bromure de t-butyle, bromure de n-butyle, bromure de benzyle, chlorure de benzyle, iodure de méthyle) nous ont permis de retenir l'iodure de méthyle comme agent alkylant et d'établir les conditions opératoires les plus favorables: réaction avec un fort excès d'iodure de méthyle (rapport molaire 15/1) dans le HMPT à 0°. L'excès d'iodure de méthyle employé pour cette réaction permet de réduire le nombre de produits à isoler (en particulier ceux de monoalkylation car l'entité à alkyler est un dianion) et donc d'en faciliter la séparation. En outre, des températures de l'ordre de 80° comme cela est recommandé pour ce type de réactions^{3,4} ne sont pas indispensables puisque l'expérience montre que la réaction, dans notre cas, se fait tout aussi bien à 0°, ce qui présente l'avantage de réduire au maximum les risques de modification des produits cinétiques.

Il est intéressant de remarquer qu'en employant l'iodure de méthyle comme agent alkylant, on ob-

†Partie VII: Réf. 10.

serve une excellente concordance entre la stéréochimie des produits intermédiaires alkylés et celle des produits de la réaction normale dans l'éther.

Trollet *et al.*⁵ étudiant la régiosélectivité de l'ion mésomère intermédiaire 2, signalent que le remplacement de l'éther par le HMPT dans la réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-3,6 pyrone-2 fait apparaître la voie d'évolution β alors que dans les conditions habituelles, seule la voie d'évolution α est observée. Ils montrent ainsi que le site d'attaque dépend, pour un ion mésomère donné, de la nature du solvant.

Afin de ne pas perturber la localisation des attaques nucléophiles lors des piégeages, il est nécessaire de laisser la réaction évoluer suffisamment longtemps après avoir effectué la condensation organomagnésien-pyrone dans l'éther pour que la formation des entités magnésiennes (alcoolate-énolate 3) soit terminée. C'est pourquoi le milieu réactionnel est laissé au repos une nuit avant l'addition de HMPT. De plus, nous avons vérifié que la seule addition de l'HMPT ne modifie pas, dans ces conditions, la nature des produits de la réaction. Pour cela des essais ont été effectués en suivant le mode opératoire décrit pour la méthylation mais sans ajout d'iodure de méthyle. Dans ces conditions, les produits isolés sont identiques à ceux obtenus dans la réaction normale dans l'éther.

Pour cette étude notre choix s'est porté sur trois réactions caractéristiques. La première ne conduit qu'à la série cyclique: la condensation⁶ de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-4,6 pyrone-2 **1a** permet en effet d'obtenir uniquement le dihydropyrannol **5a**. La seconde mène uniquement à la série linéaire; la réaction⁷ de l'iodure de méthylmagnésium sur la phényl-6 pyrone-2 **1c** aboutit à un mélange de cétol **4c- α** de configuration E et de dicétone **6c** provenant de l'addition 1-4 du réactif de Grignard sur l'anion **2c**. La troisième réaction¹ donne un mélange de dihydropyrannol **5b- α** (diaddition en 2') et de cétol **4b- β** (diaddition en 2 et en 6) lorsqu'on fait agir l'iodure de méthylmagnésium avec la méthyl-4 pyrone-2 **1b**.

RESULTATS

*Identification des produits de piégeage des intermédiaires de réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur les pyrones-2 **1a**, **1c** et **1b***

A partir de la diméthyl-4,6 pyrone-2 **1a** (Schéma 2). Des quatre produits isolés, trois ont une structure dihydropyrannique (**8**, **9**, **10**). L'examen du spectre de RMN (Tableau 1) du méthoxy-6 tétraméthyl-2,2,4,6 dihydropyranne ne permet pas de localiser la double liaison en 3-4 (**8**) ou en 4-5 (**8 bis**), la multiplicité des raies devant être la même pour ces deux isomères. Toutefois, la comparaison de ce spectre avec celui de l'hydroxy-6 tétraméthyl-2,2,4,6 dihydro-5,6

2H-pyranne obtenu par Duperrier et Dreux⁸ permet d'apporter certaines précisions, la position de la double liaison de ce pyranol étant fixée. Les déplacements chimiques des protons éthyléniques et des protons du groupe méthylène étant identiques dans ces deux composés, on peut adopter pour ce méthoxy-pyranne la structure **8** dans laquelle la double liaison est en position 3-4.

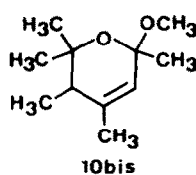
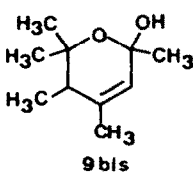
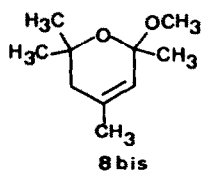
Les spectres de RMN des deux autres composés cycliques correspondent à ceux d'un hydroxy-6 pentaméthylidihydropyranne **9** ou **9bis** et d'un méthoxy-6 pentaméthylidihydropyranne **10** ou **10bis** et indiquent la présence de deux diastéréoisomères pour chaque composé (Tableau 1). Comme pour **8**, la comparaison des déplacements chimiques des protons dans les spectres de RMN de chacun de ces dihydropyrannes (Tableau 1) avec ceux de l'hydroxy-6 tétraméthyl-2,2,4,6 dihydro-5,6 2H-pyranne⁸ indique pour les doubles liaisons une position 3-4 (**9** et **10**). La spectrographie de masse confirme la position 3-4 de la double liaison, on observe en effet pour les composés **8** et **10** des fragmentations semblables à celles des dihydropyrannes **15** et **16** décrits plus loin pour lesquels la position en 3-4 de la double liaison est fixée.

A côté des trois composés cycliques, on isole un produit dont les analyses sont en accord avec la structure linéaire **11** (RMN: Tableau 2). La stéréochimie de ce composé est déterminée par RMN à 100 MHz. L'irradiation du méthyle éthylénique dans les conditions d'un effet Overhauser⁹ entraîne une augmentation de 29% du signal du proton éthylénique qui résonne à 5.21 ppm, impliquant une configuration Z pour cette double liaison.

A partir de la phényl-6 pyrone-2 **1c** (Schéma 3). Trois produits ont été isolés. Le spectre de RMN de la dicétone **14** présente quatre singulets pour les protons du méthyle en 1, montrant l'existence de plusieurs diastéréoisomères.

La cétone **13** est obtenue avec son isomère conjugué **12**, ce dernier, absent du mélange brut de la réaction, provient d'une isomérisation thermique lors de la chromatographie gazeuse préparative. Leurs structures sont mises en évidence par RMN à partir du spectre du mélange. Dans le cas du composé **13**, la constante de couplage $J = 16$ Hz (Tableau 2) entre les protons éthyléniques permet de proposer la configuration E pour la double liaison. La comparaison du spectre de RMN du mélange **12** + **13** avec celui du produit brut de la réaction permet d'attribuer les singulets observés à 3.1 ppm et 1.05 ppm au composé **12** et ceux à 2.98 ppm et 1.18 ppm à l'isomère **13** (tableau 2).

A partir de la méthyl-4 pyrone-2 **1b** (Schéma 4). Trois produits ont été isolés. Le spectre de RMN du premier composé obtenu en CPG est en accord avec la structure **15** dans laquelle la double liaison est en



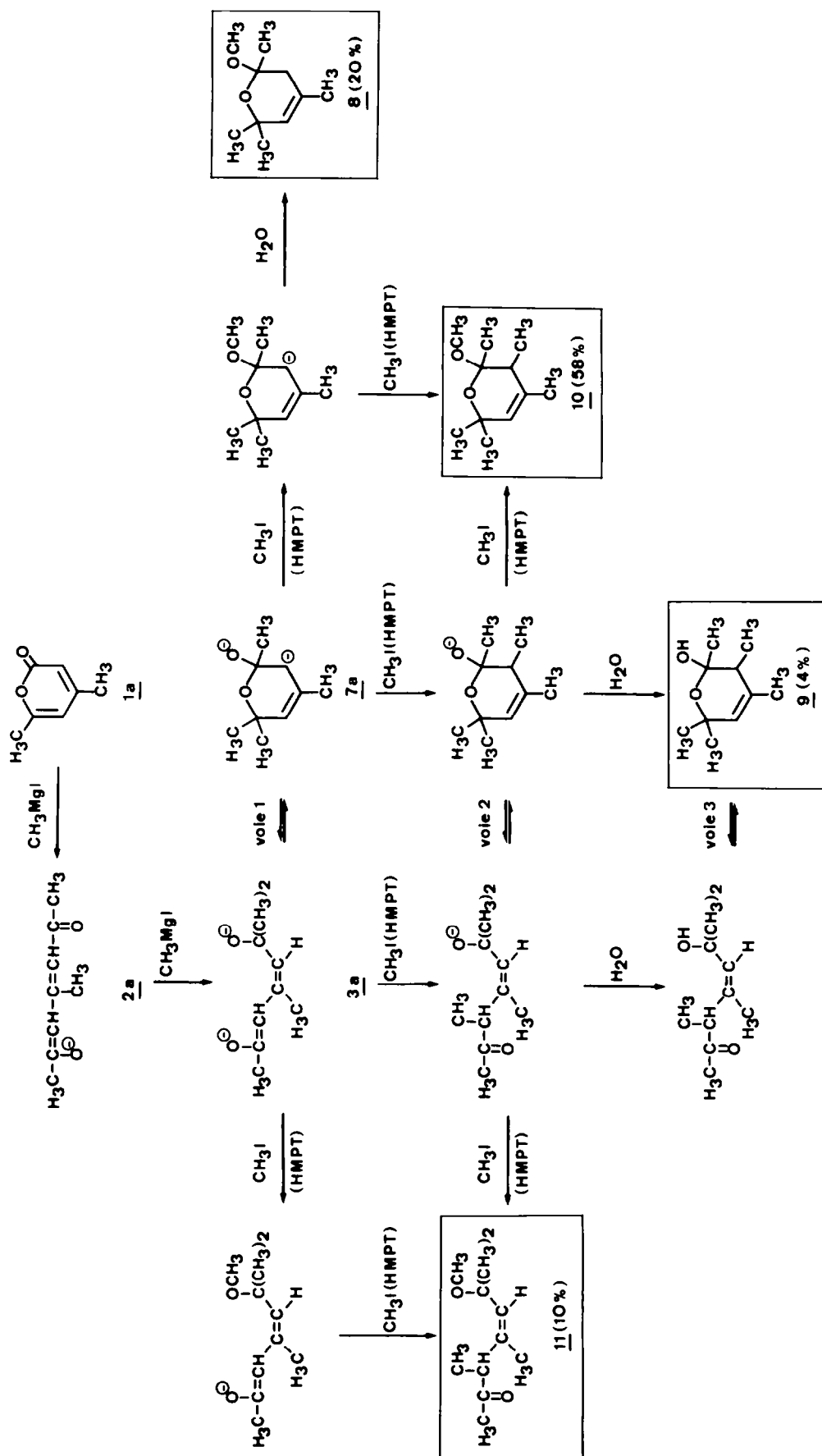
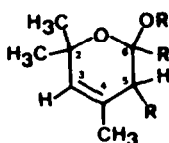
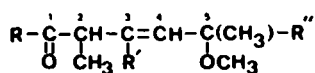


Schéma 2. Piégeage des intermédiaires de la réaction entre l'iodure de méthylmagnésium et la diméthyl-4,6 pyrone-2 **1a**

Tableau 1. Spectres de RMN ^1H des 2H-pyranes 8, 9, 10, 15 et 16

2H-pyranne	$2\text{CH}_3(2)$	$\text{R}'(6)$	$\text{H}(3)$	$\text{CH}_3(4)$	$\text{H}(5)$	$\text{R}(5)$	$\text{OR}''(6)$
<u>8</u>	CH_3 1.17s, 1.13s et 1.10s		5.2 sext $^4J=1.6$	1.60s large	1.93s large	H	OCH_3 3.07s
<u>9</u>	CH_3 1.30s, 1.27s et 1.17s		5.3 quin $^4J=1.4$	1.74d $^4J=1.4$	1.9 qxd $J=7$ $^4J=1.4$	CH_3^* 1.06d(25%) et 0.98d(75%) $J=7$	OH 2.6
<u>10</u>	CH_3 1.28s, 1.18s et 1.13s		5.23m	1.70d et 1.65d $^4J=1.4$	2.0m	CH_3^* 1.0d(75%) et 0.96d(25%) $J=7$	OCH_3^* 3.17s(75%) et 3.13s(25%)
<u>15</u>	H 1.25s et 1.20s $J=4.5$		5.3 sext $^4J=1.6$	1.7s large	2.02d large $J=4.5$	H	OCH_3 3.33s
<u>16</u>	H^* 1.20 et 1.18s 4.51d $J=3.5$ et 4.37d $J=2.5$		5.25m	1.68s large 1.85m		CH_3^* 1.02d et 0.96d $J=7$	OCH_3^* 3.38s et 3.35s

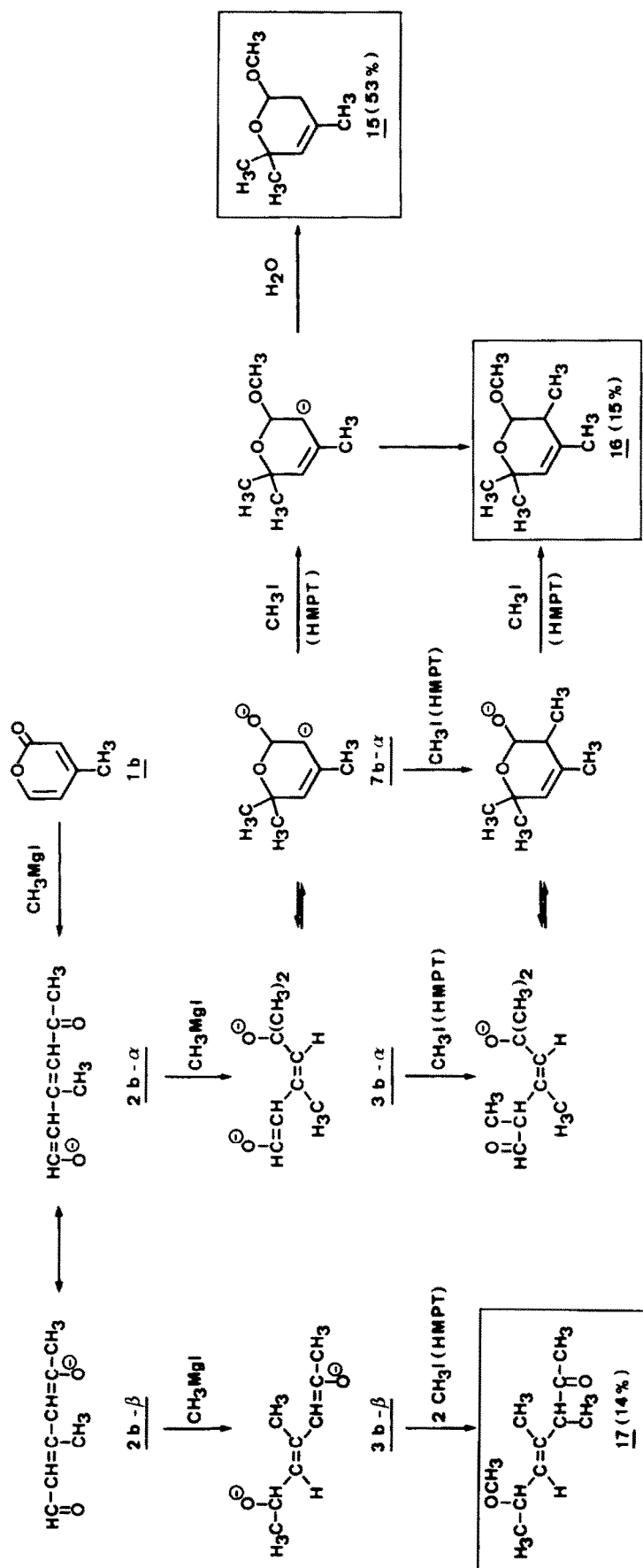
* Le dédoublement de ces signaux indique la présence de deux diastéréoisomères.

Tableau 2. Spectres de RMN ^1H des méthoxycétones 11, 13 et 17

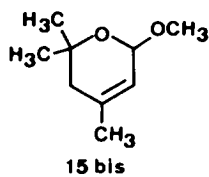
cétone	$\text{R}(1)$	$\text{H}(2)$	$\text{CH}_3(2)$	$\text{R}'(3)$	$\text{H}(4)$	$\text{OCH}_3(5)$	$\text{CH}_3(5)$	$\text{R}''(5)$
<u>11</u>	CH_3 2.07	4.27q $J=7$	1.09d $J=7$	CH_3 1.56d $^4J=1.2$	5.21m	3.16s		CH_3 1.32s
<u>13</u>	C_6H_5 8.1-7.2	4.3-3.8 $J=7$	1.32d $J=7$	H	6-5.5*	2.98s		CH_3 1.18s
<u>17</u>	CH_3^+ 2.08s et 2.05s	3.17q $J=7$	1.14d $J=7$	CH_3 1.60d $^4J=1.2$	5.28d large $J=8.5$	3.18s	1.17d $J=6$	H 4.01dxq $J=6$ $J'=8.5$

* Dans la pyridine d_5 à 100 MHz : $\delta_{\text{calc}}=5.85$ (1H, dxd, H(3), $J_{\text{AB}}=16$ Hz, $J'=6.8$ Hz) ;
 $\delta_{\text{calc}}=5.68$ (1H, d, H(4), $J_{\text{AB}}=16$ Hz).

⁺ Le dédoublement de ce signal indique la présence de deux diastéréoisomères.
 (Dans le spectre à 100 MHz de ce produit, on observe également le dédoublement
 des signaux correspondant aux protons de $\text{OCH}_3(5)$, $\text{CH}_3(2)$ et $\text{CH}_3(5)$).

Schéma 4. Piégeage des intermédiaires de la réaction entre l'iodure de méthylmagnésium et la méthyl-4 pyrone-2 **1b**

position 3-4. Ce spectre (Tableau 1) présente en effet à 5.3 ppm un sextuplet avec une faible constante de couplage (1.6 Hz) pour un proton éthylénique et un doublet large ($J = 4.5$ Hz) à 2.02 ppm pour les deux protons du groupe méthylène, permettant ainsi d'éliminer la structure **15 bis**.



Le spectre de RMN du dihydropyranne **16** (Tableau 1) présente à 5.25 ppm un multiplet (largeur à mi-hauteur de 5 Hz) pour le proton éthylénique en accord avec une position 3-4 pour la double liaison. Les dédoublements de signaux RMN indique la présence des deux diastéréoisomères dans les proportions d'environ 40-60.

L'examen du troisième produit isolé correspond à la structure **17** (RMN: Tableau 2). La stéréochimie de ce composé est déterminée par RMN à 100 MHz. L'irradiation du méthyle éthylénique, dans les conditions d'un effet Overhauser,⁹ n'entraîne aucune augmentation du signal du proton éthylénique qui résonne à 5.28 ppm alors que le signal du proton en 6 est amplifié de 15% environ. Ces résultats conduisent à proposer pour cette double liaison une configuration E exclusivement. De plus, le dédoublement de certains signaux RMN indique la présence des deux diastéréoisomères dans les proportions d'environ 50-50 pour ce composé qui possède deux carbones asymétriques en 3 et 6.

DISCUSSION

Dans le cas de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-4,6 pyrone-2 **1a**, le piégeage des intermédiaires réactionnels par l'iodure de méthyle dans HMPT correspond au Schéma 2. Ce schéma a été établi sans qu'il ait été possible de préciser si la C-méthylation conduisant à **9** et **10** se

produit sur la forme ouverte **3a** ou fermée **7a** (ou même **7a** O-méthylée pour le composé **10**). De même l'ordre des méthylations conduisant à **11** à partir de **3a** n'a pu être déterminé, aucun intermédiaire n'ayant pu être identifié.

La présence de la forme cyclique **8** indique l'existence d'un équilibre anneau-chaîne entre les entités **3a** (produit cinétique) et **7a** (voie 1), c'est-à-dire avant hydrolyse.

L'isolement de la forme cyclique **10** confirme l'existence de la tautomérisation anneau-chaîne avant hydrolyse, ce composé pouvant résulter d'un équilibre entre **3a** et **7a** (voie 1) ou encore de l'équilibre au niveau des entités C-méthylées correspondantes (voie 2) comme le montre le Schéma 2. Par contre, l'isolement du dihydropyrannol **9** peut être expliqué aussi bien à partir des alcoolates linéaires ou cycliques en équilibre avant hydrolyse (voies 1 ou 2) qu'à partir des formes hydroxylées elles-mêmes en équilibre après hydrolyse (voie 3).

Il est important de remarquer que le fait d'isoler le composé **11** de configuration Z dans cette réaction de méthylation prouve l'existence de l'alcoolate-énolate magnésien **3a** de configuration Z. Cet alcoolate-énolate **3a** donnerait dans la réaction "normale" (action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-4,6 pyrone-2 **1a** dans l'éther) après hydrolyse le cétole **4a**. Ce cétole se cycliserait immédiatement en pyrannol **5a** car il est obtenu sans qu'il soit possible d'isoler sa forme ouverte **4a** (Schéma 5).

Pour la réaction engageant la phényl-6 pyrone-2 **1c**, le piégeage des intermédiaires de la réaction par l'iodure de méthyle dans le HMPT est représenté par le Schéma 3.

La dicétone **14** provient d'une double C-méthylation de l'entité réactionnelle conduisant dans la réaction "normale" à la dicétone **6c** alors que la cétone conjuguée **12** est le résultat d'une isomérisation thermique de **13** lors de l'analyse chromatographique du mélange réactionnel.

La configuration E de la cétone éthylénique **13** permet d'envisager une stéréochimie identique pour l'alcoolate-énolate magnésien **3c-α**. Cette configuration est la même que celle du cétole correspondant **4c-α** obtenu dans la réaction "normale" de cette

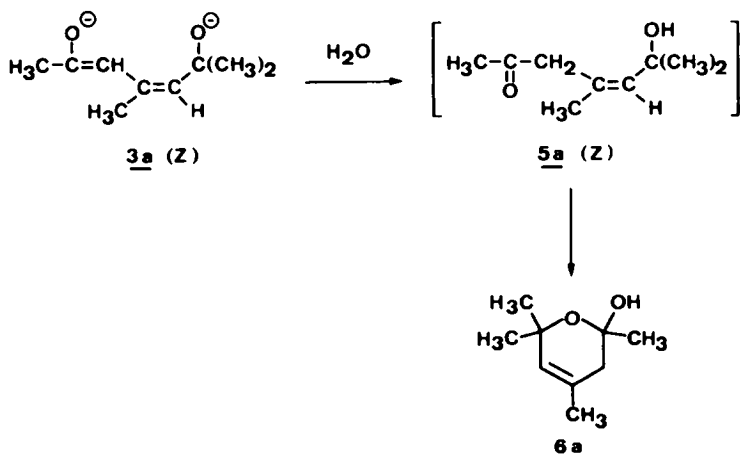
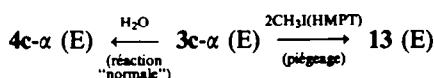


Schéma 5.

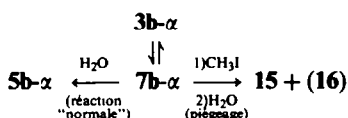
pyrone 1c avec l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther anhydre.



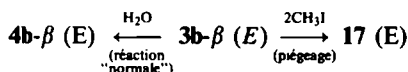
Il semble donc d'après ces résultats que l'orientation de la réaction entre réactifs de Grignard et pyrones-2 dans l'éther vers les cétoles 4 (E) ou les dihydropyrannols 5 se fasse en fonction de la stéréochimie de la double liaison des alcoolates-énolates magnésiens 3: seules les entités 3 de configuration Z peuvent permettre d'accéder aux dihydropyrannols 5 alors que les alcoolates-énolates 3 de stéréochimie E conduisent aux cétoles éthyléniques 4 E.

La méthylation des intermédiaires de la réaction mettant en jeu la méthyl-4 pyrone-2 1b (Schéma 4) corrobore cette dernière hypothèse.

En effet, la formation des composés cycliques 15 et 16, isolés dans cette réaction montre la présence de l'entité magnésienne cyclique 7b- α (ou même 7b- α C-méthylée pour le produit 16) comme intermédiaire réactionnel, confirmant ainsi l'existence de la tautométrie anneau-chaîne entre 3- α et 7.



Dans cette réaction on obtient également la cétone éthylénique 17 dont la configuration E est la même que celle du cétole correspondant 4b- β isolé dans la réaction "normale" de cette pyrone 1b avec l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther.



CONCLUSION

Dans les cas où dans la réaction "normale" (action d'un réactif de Grignard sur une pyrone-2 dans l'éther) le cétole 4 (E) est obtenu, les piégeages ont permis d'isoler l'alcoolate-énolate correspondant 3 de configuration E. Par contre, dans les cas correspondant à l'obtention du dihydropyrannol 5, seuls les intermédiaires cycliques 7 ou linéaires 3 de configuration Z sont formés. Les corrélations établies entre la stéréochimie des intermédiaires et des produits de la réaction indiquent l'absence d'isomérisation après hydrolyse, c'est-à-dire au niveau des produits hydroxylés, dans les conditions de la réaction

Pyrannol 5 \nleftrightarrow Cétole 4 (E).

Cette étude permet également de mettre en évidence l'existence de la tautométrie anneau-chaîne avant hydrolyse entre alcoolates magnésiens 3 (Z) et 7 sans toutefois exclure la possibilité d'un équilibre après hydrolyse entre le cétole 4 (Z) et le dihydropyrannol correspondant 5 (Schéma 6), ce dernier point fera l'objet d'une communication ultérieure.

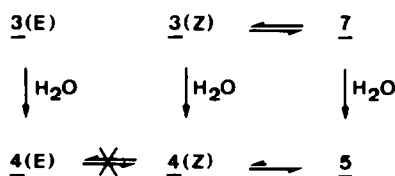


Schéma 6.

PARTIE EXPERIMENTALE†

Piégeages des intermédiaires des réactions entre l'iodure de méthylmagnésium et les pyrones-2

Mode opératoire général. L'HMPT est distillé une première fois sous pression réduite, conservé sur tamis moléculaire 4 Å, puis redistillé juste avant emploi en présence d'hydru de lithium et d'aluminium. A la solution, dans 70 cm³ d'éther anhydre, d'iodure de méthylmagnésium obtenu à partir de 1.2 g de magnésium et de 7.2 g (50 mmoles) d'iodure de méthyle, on ajoute goutte à goutte, sous agitation et sous courant d'azote, 25 mmoles de pyrone en solution dans l'éther anhydre, la température d'addition étant maintenue à -10°. Après 16 h de repos à température ambiante, on ajoute 60 cm³ d'HMPT sec. L'éther est évaporé sous vide (70°/20 mm Hg). A cette solution refroidie à 0°, on additionne 106.5 g (750 mmoles) d'iodure de méthyle assez rapidement. Le mélange réactionnel est agité 3 h à cette température, puis laissé au repos environ 100 h au réfrigérateur. L'hydrolyse est effectuée à 0° avec 170 cm³ d'eau. Après extraction à l'éther, lavage à l'eau, on sèche sur sulfate de sodium.

A partir de la diméthyl-4,6 pyrone-2 1a.¹¹ Après évaporation de l'éther, on recueille 3.96 g de mélange. Rdt molaire 81%. CPG: Apiezon M 5% sur Chromosorb W 60/80, 65°, injection 230°, N₂ 1.8 l/h. Les produits sortent dans l'ordre 8 (20%), 9 (4%), 10 (58%) et 11 (10%). Non identifiés: 8%. CPG préparative: Apiezon M 25% sur Chromosorb W 30/60, 80°, injection 220°, détection 170°, N₂ 1.8 l/h.

Méthoxy-6 tétraméthyl-2,2,4,6 dihydro-5,6 2H-pyranne 8. Liquide visqueux. Calc. pour C₁₀H₁₈O₂: C, 70.54; H, 10.66 trouvée: C, 70.92; H, 10.45%. RMN ¹H: Tableau 1. IR: ν_{\max} 3015 (=C-H); 2825 (CH méthoxy). SM: m/z 138 (M-32, 28%), 137 (14%), 123 (13-15, 100%), 95 (16%), 79 (12%), 67 (12%), 45 (18%), 49 (49%).

Hydroxy-6 pentaméthyl-2,2,4,5,6 dihydro-5,6 2H-pyranne 9. Liquide visqueux. Calc. pour C₁₀H₁₈O₂: C, 70.54; H, 10.66; trouvée: C, 70.36; H, 10.72%. RMN ¹H: Tableau 1. IR: ν_{\max} 3450 (OH); 1670 (C-C faible).

Méthoxy-6 pentaméthyl-2,2,4,5,6 dihydro-5,6 2H-pyranne 10. Liquide visqueux. Calc. pour C₁₁H₂₀O₂: C, 71.69; H, 10.94; trouvée: C, 72.06; H, 10.86%. RMN ¹H: Tableau 1. IR: ν_{\max} 2825 (C-H méthoxy); 1680 (C-C faible). SM: m/z 152 (M-32, 31%), 138 (15%), 137 (152-15, 100%), 109 (13%), 79 (11%), 67 (11%), 46 (17%), 45 (31%), 43 (55%).

Méthoxy-6 triméthyl-3,4,6 heptène-4 one-2 11. Liquide visqueux. Calc. pour C₁₁H₂₀O₂: C, 71.69; H, 10.94; trouvée: C, 71.88; H, 10.93%. RMN ¹H: Tableau 2. IR: ν_{\max} 2825 (C-H méthoxy); 1715 (CO); 1650 (C-C).

A partir de la phényl-6 pyrone-2 1c.¹² Après évaporation de l'éther, on recueille 3.8 g de mélange. Rdt molaire 60%. CPG: XF 1150 5% Chromosorb W 60/80, 140°, injection 200°, N₂ 1.8 l/h. Les produits sortent dans l'ordre 12 (8%), 13 (40%) et 14 (4 isomères: 19%, 3%, 10% et 12%). Non identifiés: 8%. CPG préparative: XF 1150 25% sur Chromosorb W 30/60, 140°, injection 185°, détection 140°, N₂ 1.8 l/h. Nous n'avons pu séparer les deux isomères 12 et 13.

Méthoxy-5 diméthyl-2,5 phényl-1 hexène-2 one-1 12 (50%) et méthoxy-5 diméthyl-2,5 phényl-1 hexène-3 one-1 13 (50%). Liquide visqueux. Calc. pour C₁₅H₂₀O₂: C, 77.55; H, 8.68; trouvée: C, 77.68; H, 8.58%. RMN ¹H (13): Tableau 2. RMN ¹H (12): 8.1-7.2 (5H, C₆H₅); 6.0-5.6 (1H, H-3); 3.1 (3H, s, OCH₃); 2.1-1.9 (2H, CH₂); 2.0 (3H, CH₃ éthyl-

†Voir Partie VII.¹⁰

énique); 1.05 (6H, s, 2CH₃). IR: ν_{\max} 2820 (C-H méthoxy); 1670 large (CO); 1595 et 1575 (C=C).

Triméthyl-2,3,4 phényl-1 hexanedione-1,5 **14**. Liquide visqueux. Analyses effectuées sur le mélange des isomères. Calc. pour C₁₅C₂₀O₂: C, 77.55; H, 8.68; trouvée: C, 77.39; H, 8.47%. RMN ¹H: 8.15–7.3 (5H, C₆H₅); 3.85–2.25 (3H, H-2, H-3 et H-4); 2.2, 2.1, 2.02 et 1.99 (3H, 4s, CH₃-5); 1.4–0.7 (9H, 3CH₃). IR ν_{\max} 3060 (=C-H); 1705 et 1675 (CO); 1600 et 1580 (C=C). SM: *m/z* 232 (M, 3.1%), 185 (10%), 161 (20%), 134 (C₆H₁₀O, 31%), 106 (11%), 105 (C₆H₅CO, 100%), 77 (C₆H₅, 44%), 55 (11%), 44 (55%), 43 (CH₃CO, 44%).

A partir de la méthyl-4 pyrone-2 **1b**.¹³ Après évaporation de l'éther, on recueille 3.8 g de mélange. Rdt molaire 77%. CPG: SE 30 5% sur Chromosorb W 60/80, 50°, injection 185°, N₂ 1.8 l/h. Les produits sortent dans l'ordre **15** (53%), **16** (15%), **17** (14%). Non identifiés 18%. CPG préparative: SE 30 25% sur Chromosorb W 45/60, 60°, injection 180°, détection 170°, N₂ 1.8 l/h.

Méthoxy-6 triméthyl-2,2,4 dihydro-5,6 2H-pyranne **15**. Liquide visqueux. Calc. pour C₉H₁₆O₂: C, 69.19; H, 10.32; trouvée: C, 69.41; H, 10.33%. RMN ¹H: Tableau I. IR: ν_{\max} 2825 (C-H méthoxy); 1680 faible (C=C). SM: *m/z* 156 (M, 2.1%), 141 (53%), 124 (M-32, 17%), 109 (124–15, 100%), 96 (15%), 81 (40%), 79 (17%), 67 (10%), 55 (15%), 53 (15%), 45 (12%), 43 (29%).

Méthoxy-6 tétraméthyl-2,2,4,5 dihydro-5,6 2H-pyranne **16**. Liquide visqueux. RMN ¹H: Tableau I. IR: ν_{\max} 2825 (C-H méthoxy); 1680 (C=C). SM: *m/z* 170 (M, 1%), 155 (M-15, 63%), 139 (12%), 138 (M-32, 10%), 124 (14%), 123 (138–15, 100%), 111 (13%), 110 (74%), 109 (28%), 95 (86%), 81 (20%),

79 (16%), 77 (11%), 69 (17%), 67 (37%), 55 (26%), 53 (18%), 45 (34%), 43 (57%).

Méthoxy-6 diméthyl-3,4 heptène-4 one-2 **17**. Liquide visqueux. RMN ¹H: Tableau 2. IR: ν_{\max} 2820 (C-H méthoxy); 1710 (CO); 1660 (C=C). SM: *m/z* 170 (M, 2.6%), 138 (12%), 123 (17%), 111 (12%), 99 (28%), 96 (28%), 95 (32%), 81 (48%), 67 (27%), 59 (25%), 55 (24%), 43 (CH₃CO, 100%).

REFERENCES

- ¹M. Trolliet, R. Longerey et J. Dreux, *Tetrahedron* **30**, 163 (1974).
- ²M. Trolliet, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lyon (1971).
- ³J. et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.* 160 (1969).
- ⁴Y. Leroux, M. Larcheveque et J. C. Combret, *Bull. Soc. chim. Fr.* 3258 (1971).
- ⁵M. Trolliet, J. Royer, R. Longerey et J. Dreux, *Tetrahedron* **30**, 173 (1974).
- ⁶P. Rouillier, D. Gagnaire et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.* 689 (1966).
- ⁷J. P. Montillier et J. Dreux, *Ibid.* 3638 (1969).
- ⁸A. Duperrier et J. Dreux, *Compt. Rend.* **269C**, 34 (1969).
- ⁹G. E. Bachers et T. Schaefer, *Chem. Rev.* **71**, 617 (1971).
- ¹⁰P. Lhoste, M. Moreau et J. Dreux, *Tetrahedron* **40**, 1551 (1984).
- ¹¹N. R. Smith et R. H. Wiley, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* 337 (1963).
- ¹²L. Sorokina et L. Zakharkin, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 73 (1964).
- ¹³W. Pirkle et W. Turner, *J. Org. Chem.* **40**, 1617 (1975).