

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

IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

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 Cedex, France

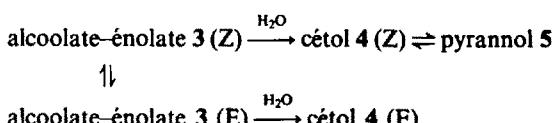
(Received in France 16 December 1983)

Résumé—Les piégeages par l'iode de méthyle dans le HMPT des intermédiaires réactionnels présents avant hydrolyse dans des réactions engageant l'iode 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 cétol éthylique 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-chairne.

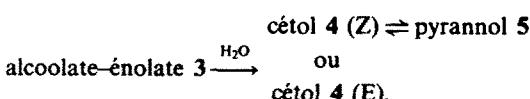
Abstract—The correlation between the structure of the intermediates and final products during the reactions of the methylmagnesium iodide with several 2-pyrones could be established by intercepting the intermediates before hydrolysis using methyl iodide in HMPT. In this way it was possible to show that 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 Trolliet *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 cétol **4 E**, 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 cétol **4**:



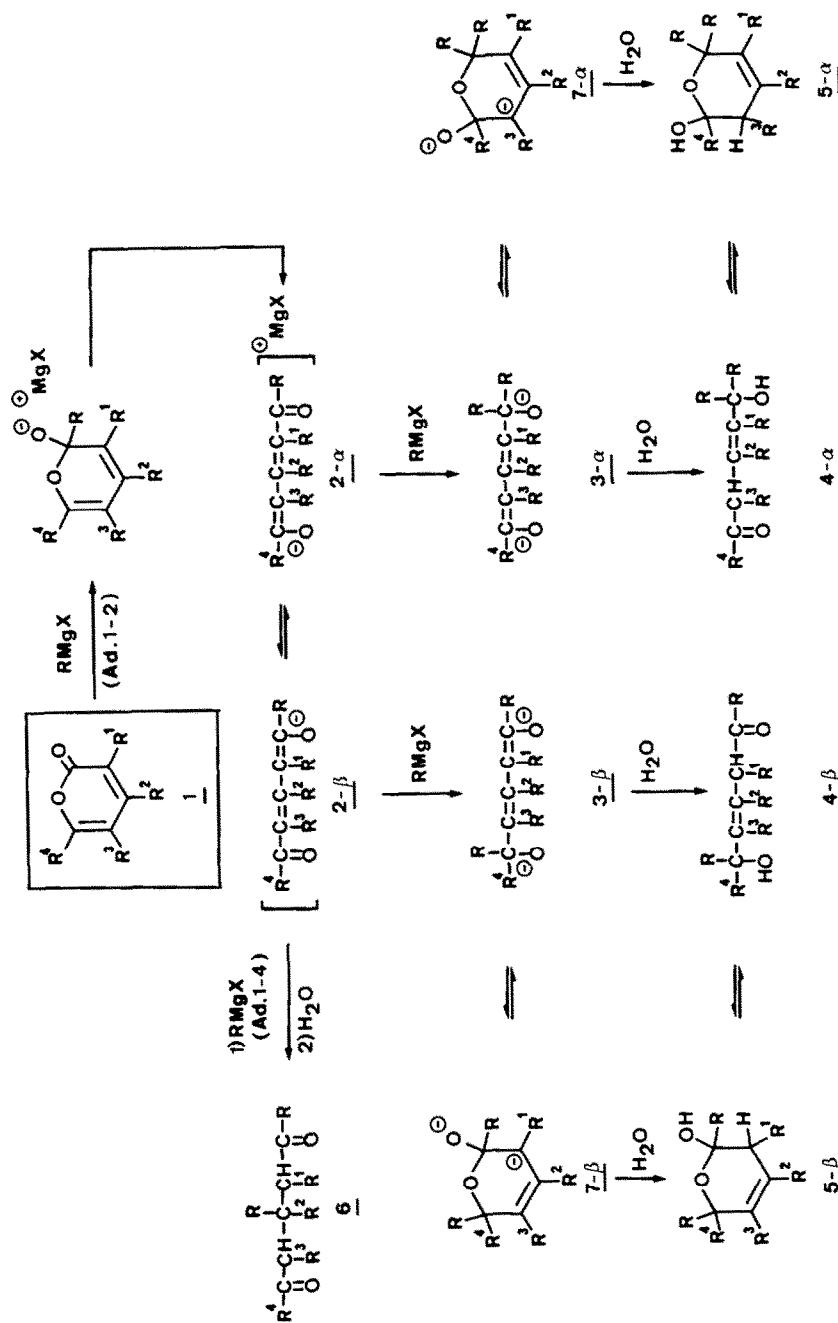
Les données expérimentales obtenues jusqu'ici ne permettant pas de choisir entre ces différentes voies, nous avons entrepris l'étude des entités présentes dans le milieu avant hydrolyse afin d'en préciser la structure et la stéréochimie.

Divers essais effectués par Trolliet² 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'iode de méthyle comme agent alkylant et d'établir les conditions opératoires les plus favorables: réaction avec un fort excès d'iode de méthyle (rapport molaire 15/1) dans le HMPT à 0°. L'excès d'iode 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'iode de méthyle comme agent alkylant, on ob-

†Partie VII: Réf. 10.



a: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$; b: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R} = \text{CH}_3$; c: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CH}_3$

Schéma 1.

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

Trolliet *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 dihydropyranol **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 reactif de Grignard sur l'anion **2c**. La troisième réaction¹ donne un mélange de dihydropyranol **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 dihydropyannique (**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,

2H-pyranne obtenu par Duperrier et Dreux⁸ permet d'apporter certaines précisions, la position de la double liaison de ce pyrannol 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.

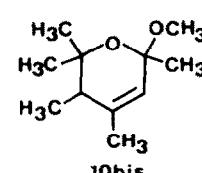
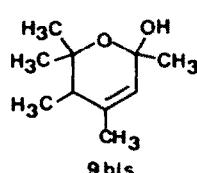
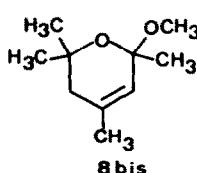
Les spectres de RMN des deux autres composés cycliques correspondent à ceux d'un hydroxy-6 pentaméthylidihydropyranne **9** ou **9bis** et d'un méthoxy-6 pentaméthylidihydropyranne **10** ou **10bis** et indiquent la présence de deux diastéréoisomères pour chaque composé (Tableau 1). Comme pour **8**, 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



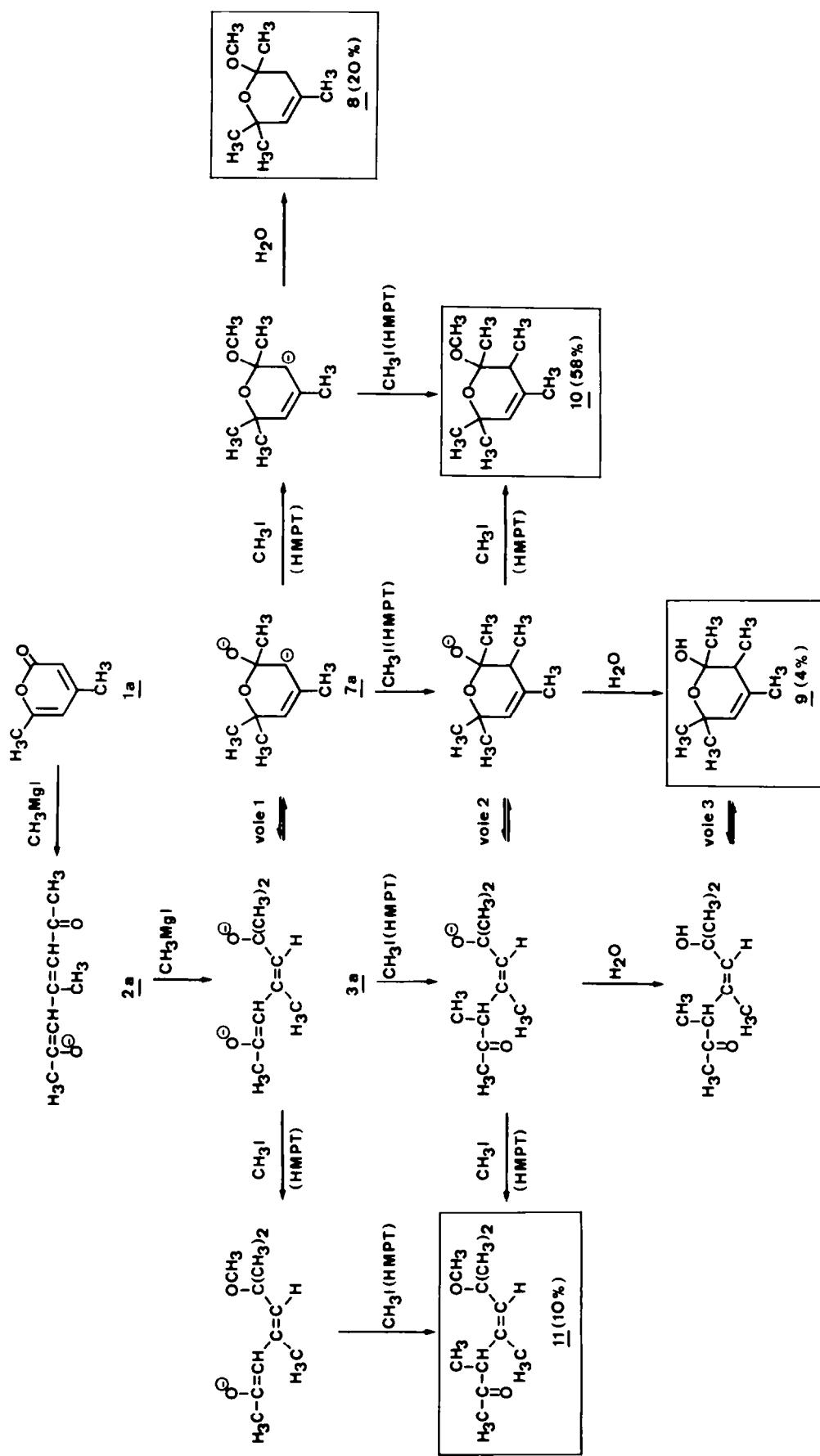
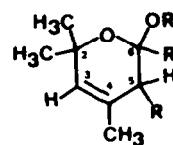
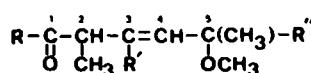


Schéma 2. Piégeage des intermédiaires de la réaction entre l'iodure de méthylmagnésium et la diméthyl-pyrone-2 **1a**

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

2H-pyranne	$2\text{CH}_3(2)$	$\text{R}'(6)$	$\text{H}(3)$	$\text{CH}_3(4)$	$\text{H}(5)$	$\text{R}(5)$	$\text{OR}''(6)$
8	$1.17\text{s}, 1.13\text{s}$ et 1.10s	5.2 sext $4J=1.6$		1.60s large		1.93s large	H 3.07s OCH_3
9	$1.30\text{s}, 1.27\text{s}$ et 1.17s	5.3 quin $4J=1.4$	1.74d $4J=1.4$	1.9 qxd $J=7$ $4J=1.4$		$1.06\text{d}(25\%)$ et $0.98\text{d}(75\%)$ $J=7$	CH_3^* OH 2.6
10	$1.28\text{s}, 1.18\text{s}$ et 1.13s	5.23m	1.70d et 1.65d $4J=1.4$	2.0m		$1.0\text{d}(75\%)$ et $0.96\text{d}(25\%)$ $J=7$	CH_3^* OCH_3^* $3.17\text{s}(75\%)$ et $3.13\text{s}(25\%)$
15	1.25s et 1.20s $J=4.5$	5.3 sext $4J=1.6$		1.7s large		2.02d large $J=4.5$	H 3.33s OCH_3
16	1.20 et 1.18s $J=3.5$ et 4.37d $J=2.5$		5.25m	1.68s large 1.85m		1.02d et 0.96d $J=7$	CH_3^* 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	$\text{R}(1)$	$\text{H}(2)$	$\text{CH}_3(2)$	$\text{R}'(3)$	$\text{H}(4)$	$\text{OCH}_3(5)$	$\text{CH}_3(5)$	$\text{R}''(5)$
11	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
13	C_6H_5 8.1-7.2	$4.3-3.8$	1.32d $J=7$		$6-5.5^*$	2.98s		CH_3 1.18s
17	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		H 1.17d $J=6$ $J'=8.5$	4.01dxq $J=6$

* Dans la pyridine d_5 à 100 MHz : $\delta_{\text{cal}} = 5.85$ (1H, dxd, H(3), $J_{AB} = 16$ Hz, $J' = 6.8$ Hz) ; $\delta_{\text{calc}} = 5.68$ (1H, d, H(4), $J_{AB} = 16$ 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 $\text{CH}_3(5)$).

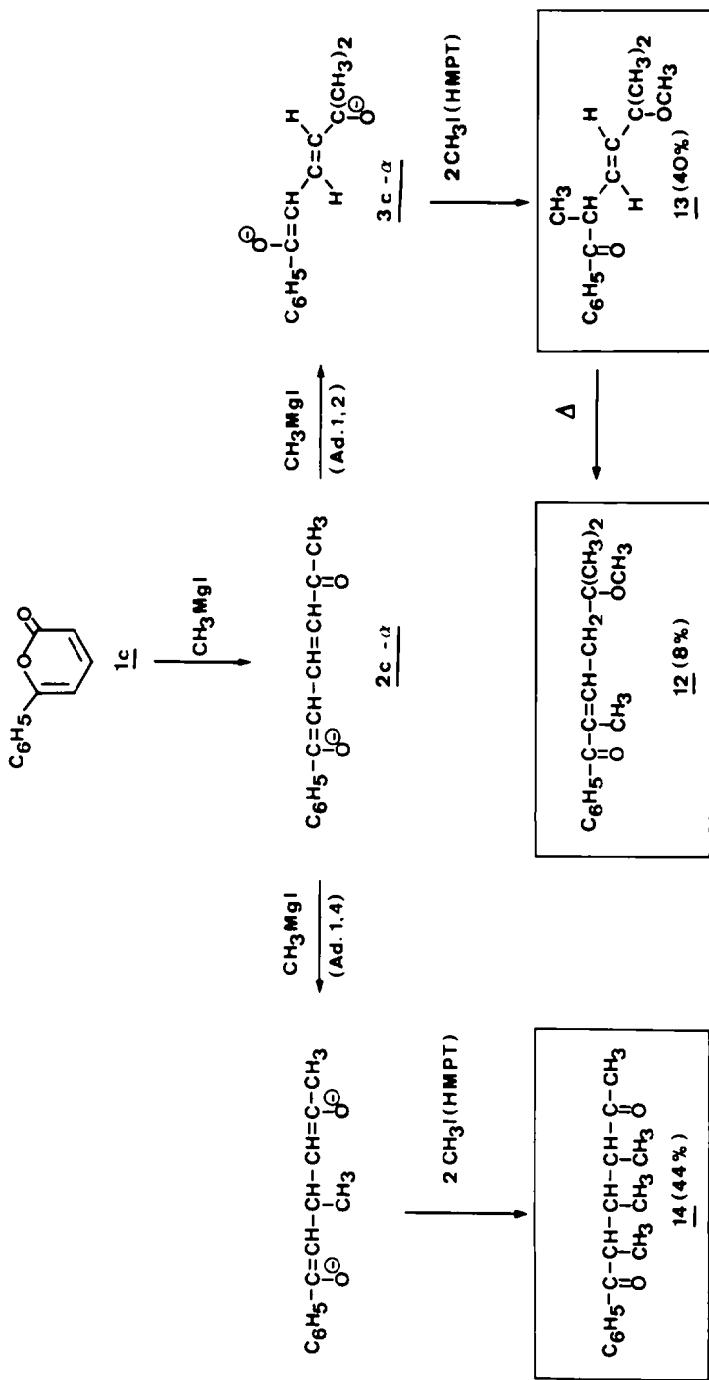


Schéma 3. Piégeage des intermédiaires de la réaction entre l'iodeure de méthylmagnésium et la phényl-6-pyrone-2 1c

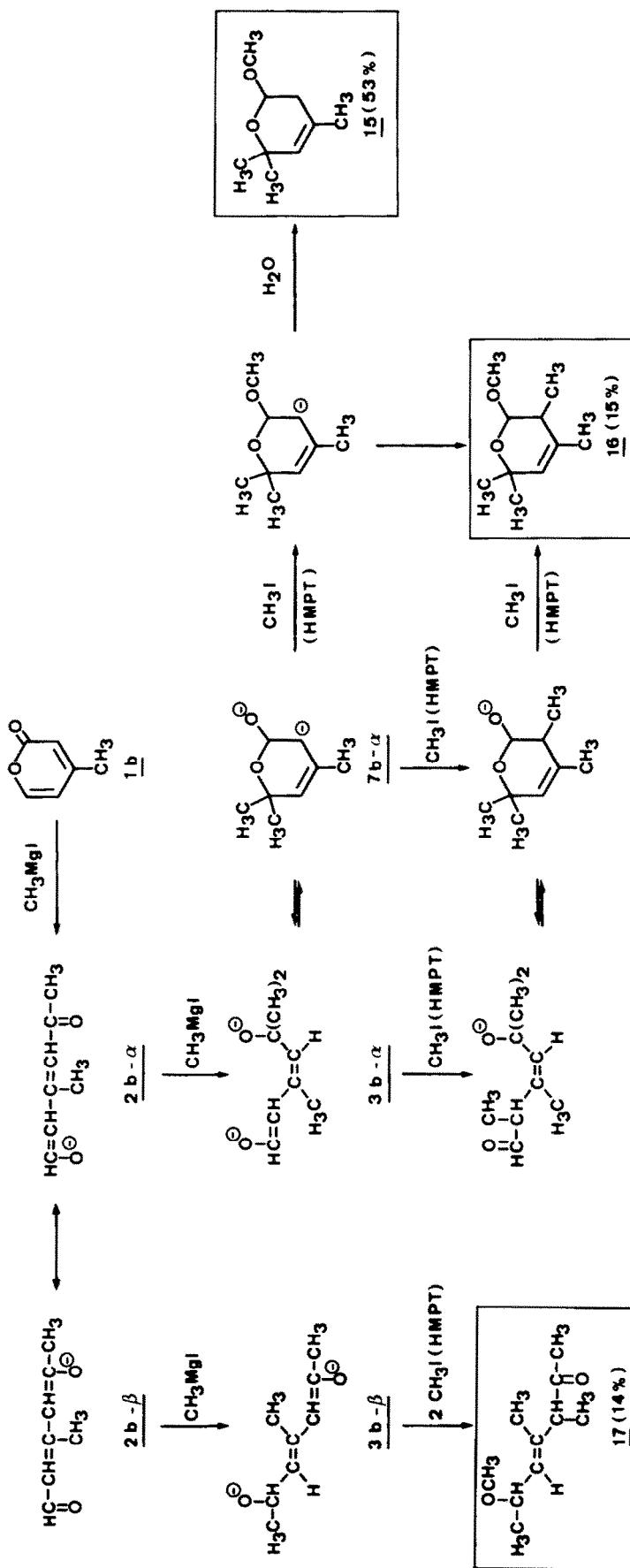
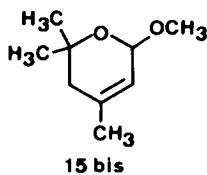


Schéma 4. Piégeage des intermédiaires de la réaction entre l'iodyure de méthylmagnésium et la méthyl-4-pyrone-2 **1b**

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-chaine 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 tautomère anneau-chaine 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 dihydropyranol 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-même 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 céto Z 4a. Ce céto se cyclisera 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 céto correspondant 4c- α obtenu dans la réaction "normale" de cette

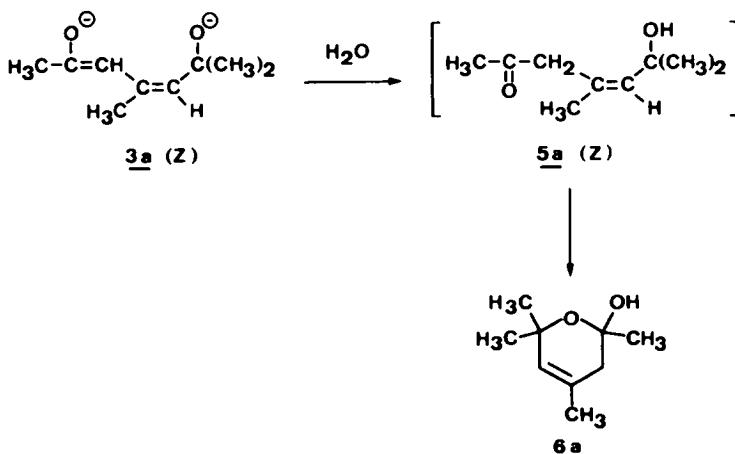
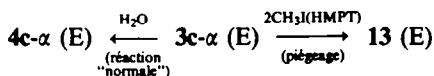


Schéma 5.

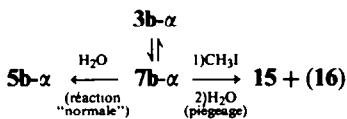
pyrone **1c** avec l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther anhydre.



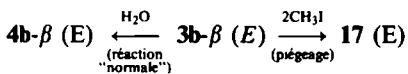
Il semble donc d'après ces résultats que l'orientation de la réaction entre réactifs de Grignard et pyrones-2 dans l'éther vers les cétoles **4** (E) ou les dihydropyrannols **5** se fasse en fonction de la stéréochimie de la double liaison des alcoolates-énolates magnésiens **3**: seules les entités **3** de configuration Z peuvent permettre d'accéder aux dihydropyrannols **5** alors que les alcoolates-énolates **3** de stéréochimie E conduisent aux cétoles éthyéniques **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 tautomérie anneau-chaine entre **3-α** et **7**.



Dans cette réaction on obtient également la cétone éthyénique **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 cyclique **7** ou linéaire **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** \rightleftharpoons Cétol **4** (E).

Cette étude permet également de mettre en évidence l'existence de la tautomérie anneau-chaine 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.

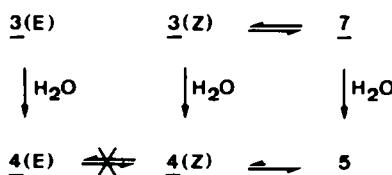


Schéma 6.

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'hydrure 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 18 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 (138-15, 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 18 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 (C₉H₁₀O, 31%), 106 (11%), 105 (C₈H₅CO, 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 1. 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 1. 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. Longeray 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. Longeray 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).