

47. Études sur les matières végétales volatiles CLXXX¹⁾ Sur les *cis*-[méthyl-2-propène]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranes

par Yves-René Naves et Paul Ochsner

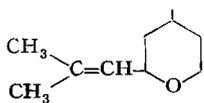
(28 XII 61)

Nous étudions comparativement, dans le présent mémoire, les *cis*-[méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne (I qui, avec une activité lévogyre, constitue le « Rosenoxyd » de SEIDEL & STOLL) et *cis*-[méthyl-2-propène-2]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne (II).

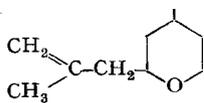
Les *cis*- et *trans*-[méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranses existent dans l'huile essentielle de géranium. Ils ont été obtenus par synthèse²⁾.

NAVES & TULLEN²⁾ ont montré la présence, parmi les produits résultant de l'action du sulfite de sodium sur l'hydroperoxyde de l'acétate de β -citronellyle, du monoacétate de déhydro- Δ_3 - α -citronellyle (acétate du diméthyl-2,6-octadiène-1,3-ol-8). L'alcool correspondant, traité par un mélange d'acide et d'eau, donne des [méthyl-2-propène-2]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranses accompagnés d'une proportion moindre des [méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranses. Ce mélange peut être résolu par chromatographie de partition vapeurs-liquide²⁾.

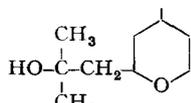
Le même mélange peut être obtenu à partir du diméthyl-2,6-octène-1-diol-3,8 que l'on peut préparer par exemple par l'action de l'acétate mercurique sur l'acétate de β -citronellyle et l'hydrolyse du diacétate en résultant³⁾. On peut admettre que le diol est, soit intermédiairement déshydraté en déhydro- Δ_3 - α -citronellol, soit cyclisé en époxy-3,8-diméthyl-2,6-octène-1 qui subit une régression cyclique en époxyde-4,8, type de régression dont on connaît plusieurs exemples.



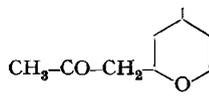
I



II



III



IV

Nous avons obtenu un mélange ne renfermant que les deux *cis*-[méthyl-2-propène]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranses I et II, en déshydratant le *cis*-hydroxy-2-époxy-4,8-diméthyl-2,6-octane (III) que l'on obtient par l'action d'un halogénure de méthyl-magnésium sur le *cis*-acétonyl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne (IV), ainsi qu'il sera exposé dans une autre publication. La nature *cis* des produits de déshydratation est établie par l'hydrogénation de leur mélange en *cis*-isobutyl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne et, ainsi que nous allons le voir, par l'étude de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN.). Les deux constituants principaux du mélange

¹⁾ CLXXXIXe communication: Helv. 44, 1867 (1961).

²⁾ Bibliographie, voir Y. R. NAVES & P. TULLEN, Helv. 44, 1867 (1961).

³⁾ Y. R. NAVES & P. TULLEN (L. GIVAUDAN & CIE S.A.), Demande de brevet en Suisse, enregistrée sous le N° 3089/61.

peuvent aisément être obtenus, à l'état sensiblement pur, par la distillation à travers une colonne de haute efficacité, par exemple à l'aide de l'appareil de HAAGE.

La structure du [méthyl-4-propène-2]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne résulte notamment de l'hydrogénation en *cis-iso*-butyl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne et de l'ozonolyse selon DOEUVRE-NAVES⁴⁾ qui donne 0,94 équivalent moléculaire de formaldéhyde. Les deux isomères se distinguent par leur odeur, celle du [méthyl-4-propène-2]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne est la plus agréable et la plus vive, celle de son isomère, plus menthée, est la plus «géranium».

Les spectres IR. et de RMN. ont été étudiés. Ces derniers sont décrits soit en cycles par seconde, soit en valeurs τ de l'échelle de TIERS.

Le spectre IR. du [méthyl-4-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne a déjà été décrit²⁾. Il renferme notamment les vibrations $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta(\text{C}-\text{H}) = 846 \text{ cm}^{-1}$ du groupement éthylénique $> \text{C}=\text{CH}-$ et une forte bande de 886 cm^{-1} liée à la structure époxyde.

Le spectre IR. de l'isomère renferme les bandes de 3070 , 1645 et 894 cm^{-1} , dues au groupement $> \text{C}=\text{CH}_2$. L'intensité exceptionnellement forte de la bande de 894 cm^{-1} et l'asymétrie de cette bande peuvent faire supposer qu'elle englobe la vibration $\delta(\text{C}-\text{H})$ et des vibrations d'une origine analogue à celle de la bande de 886 cm^{-1} dont il est question ci-dessus.

Les spectres des deux isomères se distinguent en outre par les bandes de 1048 (F); 978 (F); et 918 (mf) cm^{-1} pour le premier, de 1037 – 1022 (m) cm^{-1} pour le second.

Le spectre de RMN. du [méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne a déjà été étudié²⁾⁵⁾. Le proton oléfinique se manifeste par un doublet large (296 à 312 c/s et non 297 à 301 comme précédemment indiqué), avec $\tau = 4,96$ et un $J = 9 \text{ c/s}$ dû à l'existence d'un proton sur le C-2. Les bandes sont élargies en raison d'un J_2 d'environ 1 c/s . Les deux groupements méthyle portés par la double liaison donnent des signaux pour 97 – 98 et 100 – 101 c/s , avec $\tau = 8,42$ et $8,33$ donc avec un J_2 d'environ 1 c/s et un J_3 de 3 c/s . Le couplage du méthyle secondaire est de 5 c/s (52 – 57 c/s), $\tau = 9,09$.

Dans le spectre du [méthyl-2-propène-2]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne, les protons oléfiniques se manifestent avec 280 c/s , pour $\tau = 5,33$. Le méthyle porté par la double liaison donne deux pics pour 103 et 104 c/s , avec $\tau = 8,29$; l'effet est ainsi déporté vers un champ magnétique plus bas que dans le cas de l'oxyde isomère, ce qui correspond à d'autres constatations⁶⁾. Le couplage du méthyle secondaire est de 5 c/s (53 – 58 c/s) avec $\tau = 9,08$. Le proton équatorial sur le C-6 se manifeste par un octet entre 230 et 244 c/s , avec $\tau = 6,09$, un J de 11 c/s entre les deux protons sur C-6 des J_1 de $1,6 \text{ c/s}$ et J_2 de 3 c/s avec les protons sur C-5. Les protons axiaux sur C-2 et C-6 sont mis en évidence par un multiplet entre 178 et 212 c/s avec un maximum pour $\tau = 6,7$; les deux protons sur C-2₁ (dans la chaîne isobuténylique!) le sont entre 120 et 133 c/s . L'existence d'un seul proton équatorial en α du pont oxydique confirme la structure *cis* de l'oxyde.

⁴⁾ Y. R. NAVES, Bull. Soc. chim. France, 1956, 297, et publications qui s'y trouvent référencées.

⁵⁾ A. MELERA & Y. R. NAVES, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 1937 (1961).

⁶⁾ L. M. JACKMAN, Applications of NMR spectroscopy in organic chemistry, Pergamon Press, 1959, p. 58.

Partie expérimentale. – Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur spectromètre VARIAN A-60, par ATTILIO MELERA et DIETMAR LAMPARSKY. Nous remercions la VARIAN A.G., Zug, de l'aide qu'elle nous a ainsi fournie.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle D. HOHL, les mesures spectrométriques et chromatographiques, par Mlle Y. SCHMIDELY et par Mme M. DENAMBRIDE. Il a été fait usage de spectromètres PERKIN-ELMER 12c et INFRACORD, d'un chromatographe modèle 300 de la F & M SCIENTIFIC CORPORATION, avec colonnes de 2 m de longueur et de 0,45 cm de diamètre. A_n représente $(n_F - n_C) \cdot 10^4$.

Déshydratation du cis-hydroxy-2-époxy-4,8-diméthyl-2,6-octane. 60,4 g d'alcool ont été déshydratés à 200° au moyen de 2,0 g de bromhydrate d'aniline. Le produit brut de déshydratation a été distillé sous 13 Torr. Le distillat séché pesait 45,5 g.

Par redistillation dans l'appareil de HAAGE à bande tournante on a obtenu après une seule opération 16,5 g de *cis*-[méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne (I) et 16,0 g de *cis*-[méthyl-2-propène-2]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranne (II), les écarts renfermant d'après une chromatographie en phase vapeur 45% du premier pour 31% du second.

(±)-*cis*-[méthyl-2-propène]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyrannes I et II. Les produits ont été analysés:

$C_{10}H_{18}O$ (154,24) Calc. C 77,86 H 11,76% Tr. I C 77,80 H 11,89 II C 77,92 H 11,83%

La micro-ozonolyse selon NAVES-DOEUVRE a donné 0,94 équivalent moléculaire de formaldéhyde avec II, et 0,03 avec I. La micro-ozonolyse selon KUHN-ROTH n'a pas donné d'acétone avec II.

La chromatographie de vapeurs à 120° sur Reoplex 100 (GEIGY) à 20 pour 80 de Celite a indiqué que les produits étaient sensiblement purs, les temps de rétention étant de 9,4 min (II) et 13,7 min (I) pour un débit d'hydrogène de 60 ml/min à l'effluence.

Les autres caractères ont été déterminés (II entre parenthèses): Eb. = 74° (69°/12 Torr; $d_4^{20} = 0,8716$ (0,8683); $n_D^{20} = 1,45216$ (1,44711); $n_D^{20} = 1,45498$ (1,44980); $n_F^{20} = 1,46182$ (1,45633); $\Delta n = 96,6$ (92,2); $\Delta n/d = 110,7$ (106,2); $RM_D = 48,00$ (47,71); calculée = 47,35.

Spectres IR. – I: 1670 (m); 1454–1440 (b. crén., F); 1370 (F); 1328 (f); 1298 (mf); 1254 (F); 1198 (mf); 1176–1160 (b. crén., F); 1114 (f); 1098–1072 (b. crén., FF); 1048 (F); 1008 (m); 990–978 (b. crén., F); 918 (mf); 886 (F); 846 (mF); 828 (m); 796 (mf).

II: 1645 (m); 1452–1438 (b. crén., F); 1372 (F); 1340 (m); 1299 (mf); 1253 (mF); 1178–1168 (b. crén., F); 1087 (FF); 1037–1022 (b. crén., m); 1002–989–978 (b. crén., m); 931 (f); 894 (FF); 846 (f); 822 (mf); 794 (mf); 712 (f).

Spectres de résonance magnétique nucléaire (voir exposé précédent): Ils ont été enregistrés avec 60 Mc, sur des solutions dans le tétrachlorure de carbone, le tétraméthylsilane servant de référence interne.

SUMMARY

cis-2-[2-Methylprop-1-ene]-yl-4-methyl-tetrahydropyran and *cis*-2-[2-methylprop-2-ene]-yl-4-methyl-tetrahydropyran have been obtained from the mixture resulting from dehydration of 2-hydroxy-4,8-epoxy-2,6-dimethyl-octan. Their IR. and NMR. spectra are described.

Laboratoires de recherches de
GIVAUDAN SOCIÉTÉ ANONYME,
Vernier-Genève