

MECANISME DE L'ACTION DES COMPOSES
ORGANOMAGNESIENS MIXTES SUR LES α -PYRANNES.

MM. Jean Royer et Jacques Dreux

Ecole Supérieure de Chimie Industrielle, Laboratoire de Synthèse Organique
43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69 - Villeurbanne (France).

(Received in France 23 September 1968; received in UK for publication 3 October 1968)

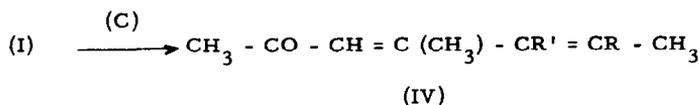
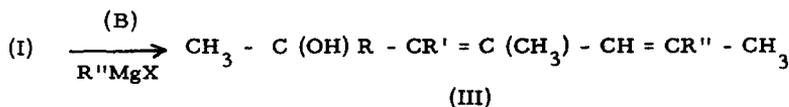
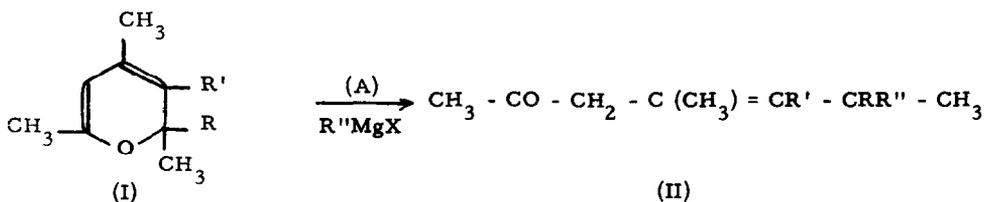
Dans le cadre d'une étude sur les propriétés chimiques des α -pyranes simples, nous avons signalé (1) l'obtention du triméthyl-2,4,6 heptadiène-3,5 ol-2 (Va) par condensation de l'iodure de méthylmagnésium sur le 2H-tétraméthyl-2,2,4,6 pyranne (Ia). Pour cette réaction trois mécanismes peuvent être envisagés :

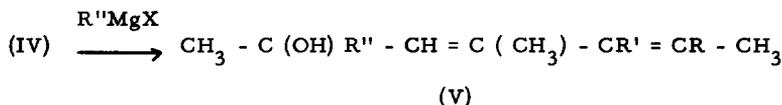
- Attaque nucléophile (A) du réactif de Grignard sur le carbone 2. Ce mécanisme est à éliminer dans la mesure où l'on n'isole pas le composé cétonique (II).

- Attaque nucléophile (B) au niveau du carbone 6 conduisant à un alcool tertiaire diéthylénique (III).

- Isomérisation (C) de l' α -pyranne (Ia) en diméthyl-4,6 heptadiène-3,5 one-2 (IVa), l'iodure de méthylmagnésium réagissant sur cette cétone pour donner l'alcool (Va).

L'exemple précédent ne permet pas de choisir entre les deux processus réactionnels (B) et (C), en effet dans ce cas (2H-tétraméthyl-2,2,4,6 pyranne, iodure de méthylmagnésium) les alcools (III) et (V) sont identiques.





I.- a : R = CH₃, R' = H ; b : R = H, R' = CH₃.

II, III, IV, V.- a : R = CH₃, R' = H, R'' = CH₃ ; a' : R = CH₃, R' = H, R'' = ¹³CH₃ ; b : R = H, R' = R'' = CH₃.

Nous avons donc été amenés à choisir des substrats et des réactifs donnant sans ambiguïté un alcool (III) ou (V) dont la structure est fonction du mécanisme de la réaction.

Dans un premier essai nous avons engagé un substrat de structure dissymétrique : le 2 H-tétraméthyl-2, 3, 4, 6 pyranne (Ib) avec l'iodure de méthylmagnésium, cette réaction conduisant aux alcools (IIIb) suivant (B) ou (Vb) suivant (C) ; dans un deuxième essai nous avons fait réagir avec le 2 H-tétraméthyl-2, 2, 4, 6 pyranne (Ia) déjà décrit (2) l'iodure de méthylmagnésium marqué au ¹³C, dans ce dernier cas c'est le réactif qui permet la différenciation entre les alcools obtenus (IIIa') suivant (B) ou (Va') suivant (C).

Signalons que la condensation du bromure d'éthylmagnésium ou du bromure de phénylmagnésium sur (Ia) ne peut être retenue, les alcools obtenus sont trop instables pour être étudiés.

Etablissement de la structure de l'α-pyranne (Ib). - L'α-pyranne (Ib) est obtenu par réduction du perchlorate de tétraméthyl-2, 3, 4, 6 pyrylium préparé par diacétylation du méthyl-2 butène-2 (3).

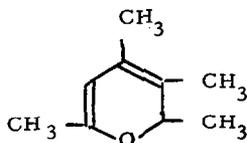
- 2 H-tétraméthyl-2, 3, 4, 6 pyranne (Ib) : I. R. ν (C = C) : 1680 cm⁻¹ et 1632 cm⁻¹ pour un système de doubles liaisons conjuguées, ν (C-O-C) : 1122 cm⁻¹ ; U. V.

$\lambda_{max}^{C_2H_5OH} = 275 m\mu$ ($\epsilon = 4800$) ; R. M. N. (benzène) : $\delta = 4,86$ ppm un multiplet pour le proton en 5, $\delta = 4,58$ ppm un quadruplet ($J = 6,5$ Hz) pour le proton en 2, $\delta = 1,75$ ppm un multiplet pour le méthyle en 6, $\delta = 1,58$ ppm un quintuplet pour un méthyle, $\delta = 1,49$ ppm un octuplet pour un méthyle, $\delta = 1,22$ ppm un doublet ($J = 6,5$ Hz) pour un méthyle en 2.

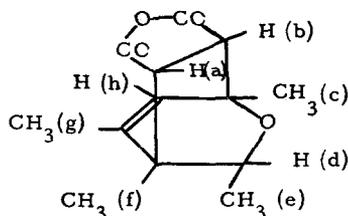
La position en 3 (et non en 5) d'un des groupes méthyles est confirmée par condensation de l'α-pyranne (Ib) avec l'anhydride maléique et par hydrogénation.

Le spectre de R. M. N. (CDCl₃) de (VI) présente : $\delta = 6$ ppm un quadruplet ($J = 1,6$ Hz) pour H (h), $\delta = 3,7$ ppm un quadruplet ($J = 6$ Hz) pour H (d), $\delta = 3,15$ ppm un système AB ($J = 8,2$ Hz) pour H (a) et H (b), $\delta = 1,82$ ppm un doublet ($J = 1,6$ Hz) pour CH₃ (g), $\delta = 1,65$ ppm un singulet pour CH₃ (c), $\delta = 1,50$ ppm un singulet pour CH₃ (f), $\delta = 0,9$ ppm un doublet ($J = 6$ Hz) pour CH₃ (e).

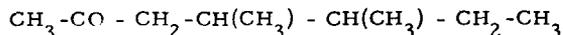
Les déplacements vers les champs faibles de H (h) ($\delta = 6$ ppm) et de CH₃ (g) ($\delta = 1,82$ ppm) peuvent être expliqués par la proximité du groupe anhydride d'acide due à une structure endo. D'autre part, nous avons constaté que dans le cas où H (d) est remplacé par un groupe méthyle (4), les protons H (a) et H (b) sont équivalents ; alors que pour le composé (VI) ces deux protons donnent un système AB, ce qui implique pour H (d) un caractère équatorial.



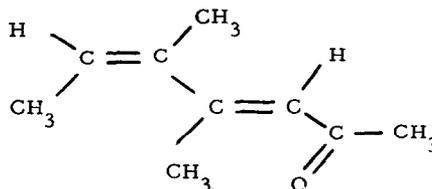
(Ib)



(VI)



(VII)



(VIII)

Le spectre de masse de la diméthyl-4, 5 heptanone-2 (VII) ($Eb_{15} = 72^\circ$), obtenue par hydrogénation de l' α -pyranne (Ib) en présence de nickel Raney, présente notamment deux pics : $m/e = 43$ et $m/e = 58$ correspondant au pic de base d'une méthylcétone et au pic de réarrangement de Mc Lafferty (5) pour le fragment $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}^+$.

Par chauffage durant sept heures à 200° en atmosphère d'azote, l' α -pyranne (Ib) s'isomérisé en diméthyl-4, 5 heptadiène-3, 5 one-2 (VIII) ($Eb_{13} = 75^\circ$) ; R. M. N(CCl_4) : $\delta = 2,25$ ppm un doublet ($J = 1,1$ Hz) pour le méthyle en 4, $\delta = 2,18$ ppm un singulet pour le méthyle 1, $\delta = 1,84$ ppm un doublet ($J = 0,8$ Hz) pour le méthyle en 5. Le déplacement chimique très important du méthyle en 4 peut s'expliquer par une interaction du groupe acétyle en position cis (6). La faible valeur de la constante de couplage entre le méthyle en 5 et le proton en 6 s'accorde avec une configuration trans pour le méthyle en 5 et le méthyle 7.

U. v. $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 281 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14\,432$), épaulement à $225 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2\,033$) ; ce spectre

indique une déconjugaison des doubles liaisons en 3 et 5 (7) due à la gêne stérique intro-

duite par les groupes méthyles. L'examen des modèles moléculaires montre que cette gêne est maximum lorsque le méthyle en 5 et le méthyle 7 sont trans. Cette diénone est donc vraisemblablement trans, trans, s-cis.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur l' α -pyranne (Ib). - La condensation de l'iodure de méthylmagnésium sur le 2H-tétraméthyl-2, 3, 4, 6 pyranne (Ib) fournit uniquement le dérivé (Vb) qui présente en R. M. N. deux protons éthyléniques sous forme de quadruplets, $\delta = 5,33$ ppm ($J = 6,6$ Hz) et $\delta = 5,27$ ppm ($J = 1,4$ Hz). La stéréochimie du composé n'a pu être précisée, mais elle est différente de celle de l'alcool obtenu directement par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diénone (VIII) trans, trans, s-cis.

Action de l'iodure de méthylmagnésium (^{13}C) sur l' α -pyranne (Ia). - L' α -pyranne (Ia) préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le perchlorate de triméthyl-2, 4, 6 pyrilium (I) réagit avec l'iodure de méthylmagnésium (^{13}C) en donnant l'alcool (Va'). Le spectre de R. M. N. (CCl_4) de l'alcool (Va') présente un singulet ($\delta = 1,22$ ppm) pour le groupe gem-diméthyle, associé à un doublet de satellites ($J_{13\text{C}, \text{H}} = 126$ Hz).

L'obtention des alcools (Vb) et (Va') lors de ces deux condensations, confirme le mécanisme d'isomérisation (C) des α -pyranes en cétone diéthyléniques sous l'action des réactifs de Grignard.

REFERENCES

- (1) J. Royer et J. Dreux, Compt. Rend., **258**, 5895, (1964).
- (2) A. Hinnen et J. Dreux, Bull. Soc. Chim., 1492, (1964).
- (3) P. F. G. Prail et A. L. Whitear, J. Chem. Soc., 3573, (1961).
- (4) J. Royer et J. Dreux, à paraître.
- (5) F. W. Mc Lafferty, Ann. Chem., **29**, 1782, (1957).
- (6) P. Rouillier, D. Gagnaire et J. Dreux, Bull. Soc. Chim., **33**, 689, (1966).
- (7) E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer et J. B. Toogood, J. Chem. Soc., 1890, (1949).