

## ACTION DES HALOGENURES D'ALKYLMAGNESIUM SUR LES PYRONES-2—V<sup>a</sup>

### ACTION DE L'IODURE DE METHYLMAGNESIUM SUR DES ALKYL PYRONES-2 NON SUBSTITUEES EN POSITION 4

M. TROLLIET, R. LONGERAY et J. DREUX\*

Département de Chimie Organique, Laboratoire de Synthèse Organique, E.S.C.I.L., Université Claude Bernard, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Received in France 1 June 1973; Received in the UK for publication 23 July 1973)

**Résumé**—Pour vérifier si seules les pyrones-2 substituées en 4 conduisent aux 2*H*-pyranes par action des halogénures d'alkylmagnésium, nous avons engagé des pyrones-2 dont la position 4 est libre avec l'iodure de méthylmagnésium. On constate qu'une substitution en 3, 5 et 6 de la pyrone de départ permet d'atteindre la série 2*H*-pyrannique, mais que la seule substitution en 5, 6 de la pyrone-2 conduit uniquement aux produits linéaires.

**Abstract**—To check if only 4-substituted 2-pyrones lead to 2*H*-pyrans with Grignard reagents, the reactions of 4-unsubstituted 2-pyrones with methylmagnesium iodide have been studied. From 3, 5, 6 trisubstituted 2-pyrones, 2*H*-pyrans may be obtained; but 5, 6-disubstituted 2-pyrones give only linear products.

L'ensemble des réactions possibles entre l'iodure de méthylmagnésium et une pyrone-2, telles que nous les avons signalées dans nos travaux précédents<sup>1-4</sup> est représenté par le Schéma 1 pour une méthyl-6 pyrone-2 substituée ou non en 3 et 5. On remarque qu'une addition 1-4 du magnésien sur la pyrone-2 **1** peut conduire à la dihydropyrone **8**. L'addition en 1, 2 conduit à un ion mésomère **2**, dont les formes limites **2 $\alpha$**  ou **2 $\beta$**  réagissent avec une seconde molécule de magnésien pour donner naissance à deux séries possibles de composés isomères.

Les formes linéaires (cétols et diénones) sont déstabilisés par certains substituants, en particulier par celui correspondant à la position 4 de la pyrone, c'est ce qui a pu être vérifié dans le cas des diénones.<sup>5</sup> D'autre part, nous ne connaissons pas l'influence de ce substituant en 4 dans les premières étapes de la réaction qui conduit à l'équilibre cétoéthylénique  $\rightleftharpoons$  dihydropyrannol. On constate simplement que seul le cétoéthylénique se forme s'il n'y a pas de substituant en 4.

Cependant, l'obtention par Royer et Dreux<sup>6</sup> du 2*H*-pentaméthyl-2, 2, 3, 5, 6 pyranne par action de l'iodure de méthylmagnésium, sur le perchlorate de tétraméthyl-2, 3, 5, 6 pyrylium, montre que ce pyranne non substitué en 4 peut être isolé. Nous nous sommes donc proposés d'examiner si nous pouvions obtenir ce pyranne par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la triméthyl-3, 5, 6 pyrone-2 et d'étendre cette réaction à d'autres pyrones non substituées en 4.

Nous avons tout d'abord engagé la triméthyl-3, 5,

6 pyrone-2 **1a** avec l'iodure de méthylmagnésium, on isole dans les produits de la réaction le 2*H*-pyranne attendu **7a**. En utilisant la diméthyl-5, 6 phényl-3 pyrone-2 **1b**, nous avons également obtenu un 2*H*-pyranne **7b- $\beta$** . L'importance de ce type de substitution (3, 5, 6) est confirmée par l'obtention des seuls composés linéaires à partir de la diméthyl-5, 6 pyrone-2 **1c**. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

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

Le problème consiste à déterminer la voie d'évolution de la réaction,  $\alpha$  ou  $\beta$ , correspondant à l'attaque de la seconde molécule de magnésien sur l'une des deux structures limites possibles de l'ion mésomère **2**. Cela se traduit par l'obtention de l'une ou des deux structures isomères correspondantes, pour chaque type de composé issu de cette seconde attaque. La triméthyl-3, 5, 6 pyrone-2 **1a** conduit à une seule possibilité, l'ion mésomère **2a** étant symétrique. Chaque composé ayant été isolé en CPV, les structures ont été déterminées par les méthodes analytiques et spectrographiques habituelles.

A partir de la triméthyl-3, 5, 6 pyrone-2 **1a**. Les caractéristiques des spectres de RMN du cétoéthyl **3a**, des diénones **5a** et **6a** sont mentionnées dans les Tableaux 2, 3 et 4. Le pyranne **7a** a été identifié précédemment par Royer.<sup>6</sup>

A partir de la phényl-3 diméthyl-5, 6 pyrone-2 **1b**. L'ion mésomère **2b** n'étant pas symétrique, on peut avoir les structures  $\alpha$  ou  $\beta$ . Pour le cétoéthyl **3b** et la diénone non conjuguée **5b**, nous n'avons isolé et identifié que les structures  $\beta$ . Les attributions sont

\*Partie IV. Ref 4.

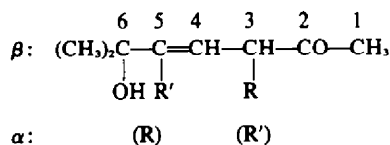


Tableau 1\*

Pyrones-2 engagées	Rdt Molaire %	Cétol 3 %	Diénone 5 %	Diénone 6 %	2H-Pyrane 7 %	Dihydro-pyrones 8 %	Non identifiés
1a†	91	3a 61	5a 5	6a 11	7a 13	0	10
1b	86	3bβ 44	(5bβ + 6bβ)	4	7bβ 13	8b 23	16
1c	70	3cβ 70	5cβ 5	6cβ 9	0	0	16

\*Dosages effectués par CPV

†L'ion mésomère 2a étant symétrique, les deux voies α et β sont équivalentes.

Tableau 2.\* Spectres de RMN des cétoles 3 (CCl<sub>4</sub>, δ, J<sub>Hz</sub>)

Cétoles	CH <sub>3</sub> (1)	R ou R' (3)	H (3)	H (4)	R ou R' (5)	2 CH <sub>3</sub> (6)	OH† (6)
3a	2.05 s	CH <sub>3</sub> 1.12 d J = 6.8	3-3.6 dq J <sub>CH<sub>3</sub></sub> = 6.8 J <sub>H(4)</sub> = 9.6	5.4 dq J = 9.6 4J = 1.3	CH <sub>3</sub> 1.72 d 4J = 1.3	1.28 s	3.2
3b-β	1.97 s	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.15	4.4 d J = 9	5.95 dq J = 9 4J = 1.2	CH <sub>3</sub> 1.63 d 4J = 1.2	1.25 s	3.2
3c-β	2.09 s	H	3.07 d J = 7.4	5.6 tq J = 7.4 4J = 1.3	CH <sub>3</sub> 1.62 d 4J = 1.3	1.25 s	3.55
3e-β	2.11 s	H	3.25 d J = 7.7	5.6 dt J = 7.7 4J = 1.2	i Pr 2 CH <sub>3</sub> 1.15 d 1H 2.1-2.9 h J = 7.1	1.27 s	3
3f-α	1.92 s	H	2.75 d J = 7.1	6 t J = 7.1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.4-7.7	1.25 s	3.17
3f-β	2.01 s	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.4-7.7	4.25 d J = 7.5	5.8-6.8 q J <sub>H(4)</sub> = 15.4 J <sub>H(6)</sub> = 7.5	H 5.55 d J = 15.4	1.27 s	3.26

\*Les spectres des cétoles 3 des parties V et VI de cette série ont été réunies en un seul Tableau.

†OH déplacé par D<sub>2</sub>O.

basées sur le fait que ces composés ne présentent pas, en spectrographie de RMN, de signaux pour le groupe méthyle aliphatique en 5 (couplé à un proton) vers les champs forts, ce qui serait le cas pour les composés 3b-α et 5b-α, alors qu'ils présentent deux groupes méthyles substituant une double liaison, ce qui est le cas des structures 3b-β et 5b-β. D'autre part, les spectres IR sont en accord avec la présence d'un groupe carbonyle non conjugué.

Pour la diénone 6b il n'est pas possible, à l'aide des méthodes spectrographiques, de choisir entre les structures isomères. Le fait d'obtenir la même diénone par déshydratation du cétole 3b-β ou par ouverture du pyrane 7b-β permet de lui attribuer la structure 6b-β (Tableau 5).

L'étude des spectres de RMN et UV a permis d'attribuer la structure 7b-β au 2H-pyrane isolé. Dans ce cas, l'irradiation du proton en position 4

Tableau 3. Spectres de RMN des heptadiénones 5 (CCL,  $\delta$ , J Hz)
$$\begin{array}{ccccccc}
 & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\
 & \text{CH}_2 & =\text{C} & -\text{C} & =\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CO} & -\text{CH}_3 \\
 & & | & | & & | & & \\
 & & \text{CH}_3 & \text{R}' & & \text{R} & & 
 \end{array}$$

Diénones	CH <sub>3</sub> (1)	R (3)	H (3)	H (4)	R' (5)	CH <sub>3</sub> (6)	2H (7)
<b>5a</b>	2.02 s	CH <sub>3</sub> 1.12 d J = 6.8	3.4 dq J <sub>CH<sub>3</sub></sub> = 6.8 J <sub>H(4)</sub> = 9.6	5.42 dq J = 9.6 4J = 1.2		CH <sub>3</sub> 1.87 m	4.98 m
<b>5b-<math>\beta</math></b>	2.00 s	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.2	9 d J = 9	6.08 dq J = 9 4J = 1.2		CH <sub>3</sub> 1.95 m 1.98 m	4.93 m
<b>5c-<math>\beta</math></b>	2.07 s	H	3.17 d J = 7.1	5.7 t J = 7.1 4J = 1.2		CH <sub>3</sub> 2.07 m 1.77 m	4.92 m

Tableau 4. Spectres de RMN des heptadiénones 6 (CCL,  $\delta$ , JHz)\*
$$\begin{array}{ccccccc}
 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\
 & \text{CH}_3 & -\text{C} & =\text{C} & -\text{CH} & =\text{C} & -\text{CO} & -\text{CH}_3 \\
 & & | & | & & | & & \\
 \beta: & & \text{CH}_3 & \text{R}' & & \text{R} & & \\
 \alpha: & & & (\text{R}) & & (\text{R}') & & 
 \end{array}$$

Diénones	CH <sub>3</sub> (1)	R ou R' (3)	H (4)	R ou R' (5)	2 CH <sub>3</sub> (6)
<b>6a</b>	2.25 s	CH <sub>3</sub> 1.63-1.77	7 m	CH <sub>3</sub> 1.63-1.77	1.63-1.77
<b>6b-<math>\beta</math></b>	2.12 s	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.15	7.45 m	CH <sub>3</sub> 1.28 m	1.70 m 1.80 m
<b>6c-<math>\beta</math></b>	2.15 s	H 5.94 d J = 15.6	7.55 d J = 15.6	CH <sub>3</sub> 1.78 m 1.88 m 1.97 m	
<b>6e-<math>\beta</math></b>	2.17 s	H 6.05 d J = 16.4	7.25 d J = 16.4	iPr 2 CH <sub>3</sub> 1.07 d H 2.5-3.4h J = 7.1	1.85 s
<b>6f-<math>\alpha</math></b>	2.10 s	H 5.4 d J = 15.4	7.75 d J = 15.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.4-6.9	2.05 s 1.63 s
<b>6f-<math>\beta</math></b>	2.10 s	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.4-6.9	7.45 d J = 11.6	H 5.7 dh J = 11.6 4J = 1.4	1.95 m 1.78 m

\*Les spectres des diénones 6 des parties V et VI de cette série ont été réunies en un seul Tableau.

Tableau 5. Déshydratation des cétoles 3

Cétoles	Déshydr.	Diénones 5 %	Diénones 6 %	2H-Pyranes 7 %	Non identifiés %
3a	Therm.	5a 48	6a 37	7a 8	7
	I <sub>2</sub>	100			
3b-β	Therm.	(5b-β + 6b-β) 40		7b-β 41	19
	I <sub>2</sub>	5b-β 100			
3c-β	Therm.	5c-β 5	6c-β 91		4
	I <sub>2</sub>		100		

doit supprimer le couplage allylique ( $J = 1.6$  Hz) avec les protons du groupe méthyle en 3. D'autre part, cette constante de couplage allylique est beaucoup plus élevée que ce qu'on pourrait attendre d'un couplage homoallylique entre les protons du groupe méthyle en 6 et le proton en 4 de la structure 7b-α. En UV, l'absorption de base du noyau 2H-pyrannique se situe à 283 nm ( $\epsilon = 4000$ ).<sup>6,7</sup> On observe: 286 nm ( $\epsilon = 6900$ ), valeurs parfaitement compatibles avec la structure 7b-β. La structure 7b-α pour laquelle la conjugaison du groupe phényle avec le noyau pyrannique est du type phényl-1 butadiène (et non phényl-2 comme dans le cas de 7b-β) devrait se traduire par des effets bathochrome et hyperchrome plus marqués. Par exemple, le 2H-triméthyl-2, 2, 4 phényl-6 pyranne présente un maximum d'absorption à 325 nm ( $\epsilon = 7500$ ).<sup>3</sup>

Nous obtenons également au cours de cette réaction 23% de dihydropyrones 8b correspondant à l'addition 1-4 du magnésien sur la pyrone 1b. Il existe deux configurations possibles cis et trans au niveau des substituants en position 3 et 4. Les attributions de configuration ont été effectuées en étudiant la constante de couplage  $J_{H_{3,4}}$ . Quelle que soit la conformation de la configuration cis, on a un angle dièdre d'environ 35° entre les protons en position 3 et 4, ce qui correspondrait à un couplage de l'ordre de 6 Hz (observé 5.6 Hz pour l'un des isomères). Dans le cas de la configuration trans, l'angle dièdre varie de 85° à 155° suivant la conformation, ce qui correspondrait respectivement à 0 et 9 Hz. Comme rien n'interdit les équilibres conformationnels, nous avons attribué la configuration trans à l'isomère présentant une constante de couplage de 3.2 Hz (couplage de 5.6 Hz pour l'isomère cis). Sur la base de ces attributions la dihydropyrene 8b est composée de 33% de configuration cis et de 66% de configuration trans.

A partir de la diméthyl-5, 6 pyrone-2 1c. Les deux voies d'évolution α et β de l'ion mésomère 2c sont également possibles dans ce cas. Le même raisonnement que celui que nous avons utilisé dans le cas des cétoles 3b et des diénones 5b et 6b nous a permis d'attribuer la voie d'évolution β aux composés 3c, 5c et 6c.

C'est ainsi que nous observons une constante de couplage de 15.6 Hz entre les protons éthyléniques

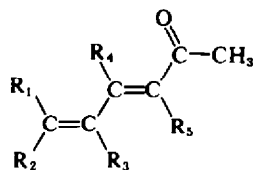
de la diénone conjuguée 6c-β (Tableau 4), compatible avec l'existence d'une configuration trans, mais pas avec deux protons vicinaux appartenant à deux doubles liaisons différentes, comme c'est le cas pour la diénone 6c-α.

La structure 3c-β du cétole est confirmée par la déshydratation de celui-ci qui conduit à la diénone 6c-β; on n'isole pas le pyranne 7c.

#### DISCUSSION

Les résultats précédents présentent de l'intérêt dans la mesure où l'on obtient des 2H-pyranes par action des organomagnésiens mixtes sur des pyrones-2 non substitués en 4. Cela confirme que seule la stabilité propre des diénones conjuguées 6 intervient, que la pyrone-2 soit substituée ou non en position 4.

L'influence de la structure des diénones 6 sur leur stabilité a été étudiée,<sup>5a-c,5e</sup> la diminution de la résonance du système conjugué pouvant provenir d'un gauchissement de la molécule. Dans le cas d'interactions entre les substituants R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub>, une rotation autour de la liaison C-C entre les deux doubles liaisons permet de supprimer les gênes stériques, mais entraîne une diminution de l'énergie de résonance.



Le même phénomène peut être provoqué par une interaction des substituants R<sub>3</sub>-R<sub>5</sub>, ce qui est le cas des diénones 6a et 6b-β, une telle interaction n'existant pas pour la diénone 6c-β.

L'examen des modèles moléculaires des diénones 6a et 6b-β montre que si le système C=C-C=O est coplanaire en position s-cis, il n'est pas possible de placer la seconde double liaison dans ce plan. La contrainte stérique entre le groupe méthyle en 5 et le groupe phényle en 3 (6b-β) ou méthyle en 3 (6a), disparaît lorsque la valeur de l'angle dièdre entre les plans des deux doubles liaisons est d'environ 60°, valeur déterminée dans le cas de la diénone 6a.

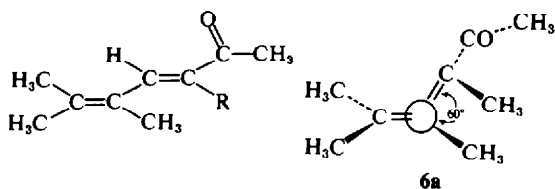


Fig 1.

Ce phénomène se traduit dans les spectres UV qui montrent deux bandes d'absorption, d'extinction moléculaire relativement faible, alors que la diénone **6c-β** ne présente qu'une bande, plus intense. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6.

Tableau 6. Spectres UV des diénones **6** (éthanol)  $\lambda_{\max}(\epsilon)$ 

	<b>6a</b>	<b>6b-β</b>	<b>6c-β</b>
$\lambda_{\max}\epsilon$	227(12000)	230(9500)	
	283(6000)	301(11500)	295(23500)

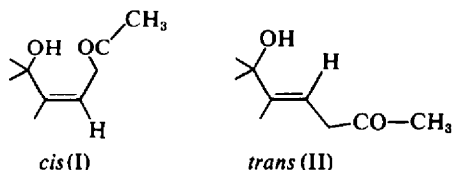
Les diénones **6a** et **6b-β** s'isomérisent en 2H-pyrannes correspondants, **7a** et **7b-β** par chauffage en ampoule scellée à 160° dans le dioxanne acidifié par de l'acide chlorhydrique (environ  $6 \times 10^{-3}$  mole/litre). Lorsque les 2H-pyrannes se forment directement par action du réactif de Grignard sur la pyrone-2, nous n'avons jamais pu isoler les diénones cis correspondantes en raison de leur grande instabilité. L'isomérisation de la diénone trans en diénone cis doit être l'étape lente du passage des diénones trans aux 2H-pyrannes. Les résultats des isomérisations sont rassemblés dans le Tableau 7.

Il ne nous est pas possible de déterminer les configurations des cétoles **3** à partir de celles des diénones **6**, la déshydratation des cétoles se faisant avec disparition de la configuration de départ. La

spectrographie de RMN ne permettant pas de résoudre le problème à partir d'un seul isomère, nous avons examiné en spectrographie infrarouge les liaisons hydrogène éventuelles intéressant les groupes hydroxyles; seules les configurations cis peuvent présenter une telle liaison intramoléculaire entre l'hydroxyle et le carbonyle. L'étude a été conduite à l'aide d'un appareil Perkin Elmer 225, par dilution progressive de solutions dans le tétrachlorure de carbone. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 8, en incluant dans cette étude le cétole **3e-β** (hydroxy-6 isopropyl-5 méthyl-6 hexène-4 one-2) obtenu dans un essai ultérieur (Partie VI suivante).

Si on n'observe pas de bande de chélation, on remarque que toutes les bandes  $\nu_{OH}$  libres sont asymétriques avec un épaulement vers les hautes fréquences, et que les bandes  $\nu_{C=O}$  sont très larges et même dédoublées pour les cétoles **3a**, **3b-β** et **3e-β**.

Armand et Arnaud<sup>8</sup> signalent que les alcools tertiaires  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniques présentent une bande à  $3618 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  dont l'asymétrie est souvent très accusée par rapport à celle des alcools saturés. Cette asymétrie est attribuée à l'existence d'isomères de rotation, la plus basse fréquence  $\nu_{OH}$  étant celle de l'isomère stabilisé par l'attraction interne OH-électrons  $\pi$ .



La présence d'une telle interaction implique l'absence de substituants encombrants en  $\beta$ -cis du groupe hydroxyle. Pour les cétoles **3** cette position est occupée par un atome d'hydrogène.

La dissymétrie de la bande  $\nu_{OH}$  libre et le

Tableau 7. Isomérisation en solution dans le dioxanne acide

Composé isomérisé	Composés	Mélange de départ %	Mélange après traitement %	
			24 h à 25°	24 h à 160°
<b>6a</b>	<b>5a</b>	8	8	6
	<b>6a</b>	92	92	80
	<b>7a</b>	0	0	9
	non identifié	0	0	5
<b>5b-β + 6b-β</b>	<b>5b-β</b>	46	49	24
	<b>6b-β</b>	48	47	18
	<b>7b-β</b>	6	4	55
	non identifié	0	0	3
<b>7b-β</b>	<b>5b-β</b>	0		0
	<b>6b-β</b>	2		20
	<b>7b-β</b>	74		53
	non identifié	24		27

(15 h 30 à 160°)

Tableau 8

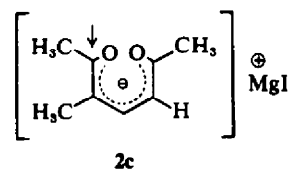
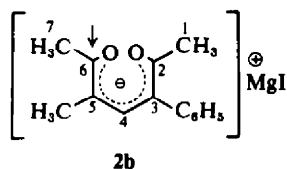
Cétols 3	Concentrations mole/litre	$\nu_{OH}$ libre $cm^{-1}$	$\nu_{OH}$ associés $cm^{-1}$	$\nu_{C=O}$ $cm^{-1}$
3a	$1 \times 10^{-2}$	3620 ép.*		1718
		3609		1708
3b- $\beta$	$2.5 \times 10^{-3}$	3618 ép.*	3470	1718
		3606 idem		1709
3c- $\beta$	$2.5 \times 10^{-3}$	3620 ép.*	3480	1716 très large
		3608 idem	3480 faible	
3e- $\beta$	$2.5 \times 10^{-3}$	3617 ép.*	3480	1723 1714
		3609 idem	3480 faible	

\*ép. : épaulement.

dédoulement de la bande  $\nu_{C=O}$  ne peuvent résulter de la présence des deux cétoles cis (I) et trans (II) en mélange dans les échantillons étudiés, car les spectres de RMN auraient permis de les déceler. Quant au dédoublement de la bande  $\nu_{C=O}$ , s'il peut être attribué à une isomérisation rotationnelle, nous n'avons pas trouvé d'exemple dans la littérature, concernant des composés de structure analogue. Dans ces conditions, nous retenons pour les cétoles 3 la configuration trans (II).

Contrairement à ce que nous avons signalé<sup>1,2,3,4</sup> pour les dialkyl-4, 6 pyrones-2, nous n'avons pas observé ici la formation de dihydro-pyrannols 4. Ceci peut être dû dans ce cas à leur instabilité qui favoriserait les cétoles 3 ou les 2H-pyrones 7. Nous étudions actuellement les équilibres intervenant à ce stade de la réaction et après hydrolyse.

On remarquera (Tableau 1) que seule la diméthyl-5, 6 phényl-3 pyrone-2 **1b** conduit à la formation de dihydro-3, 4 pyrone-2 **8b** par addition 1-4 du réactif de Grignard; des additions de ce type ont déjà été signalées par Montillier et Dreux<sup>4</sup> et feront l'objet d'un mémoire ultérieur.



Le fait que pour les pyrones **1b** et **1c** on n'isole que les dérivés de la filiation  $\beta$  implique une addition préférentielle de la seconde molécule d'iodure de méthylmagnésium, sur l'atome de carbone 6 des ions mésomères **2b** et **2c**. Jusqu'ici, nous avons justifié l'orientation de cette seconde attaque par des facteurs stériques.<sup>2,3,4</sup> Cette explication est suffisante dans le cas de l'ion **2b** pour lequel l'atome de

carbone 6 peut être moins encombré par le substituant méthyle en 5, que l'atome de carbone 2 par le groupe phényle en 3. Elle ne permet cependant pas d'expliquer dans le cas de l'ion **2c** l'attaque de l'atome de carbone 6 (groupe méthyle en 5), alors que l'atome de carbone 2 est moins encombré (atome d'hydrogène en 3).

Cette observation nous a amenés à rechercher des relations entre la structure de l'ion mésomère 2 et l'orientation de l'addition du réactif de Grignard (Partie VI suivante).

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les températures d'ébullition sont données non corrigées. Les points de fusion, non corrigés, ont été déterminés en tubes capillaires (appareil Büchi). Les indices de réfraction ont été mesurés à l'aide d'un appareil OPL. Sauf mention contraire les spectres infrarouges ont été réalisés, en film pour les substances liquides, en dispersion dans le bromure de potassium pour les solides, à l'aide d'appareils Perkin-Elmer 337 ou 257. Les spectres ultraviolets ont été réalisés avec des appareils Beckman, type DB (solvant: éthanol) ou DK 2A (solvant: hexane). Les spectres RMN ont été effectués à l'aide d'un appareil

Varian A 60. Les déplacements chimiques sont exprimés en  $\delta$  et correspondent au centre du groupe de raies considéré, le tétraméthylsilane étant pris comme référence. Le solvant est indiqué dans le texte. Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil Varian Mat CH 5 (70 eV). Pour les chromatographies en phase gazeuse (CPV) la composition des colonnes est donnée en poids de phase stationnaire pour 100 g de support. Les chromatographies analytiques ont été réalisées avec un

détecteur à ionisation de flamme (Perkin Elmer F 11 ou Aérophage A 600). Les chromatographies préparatives ont été effectuées à l'aide d'un appareil Carlo Erba Fractovap B (catharomètre) ou à l'aide d'un appareil Aérophage Autoprep A 705 (ionisation de flamme). Les pourcentages indiqués sont relatifs aux aires des pics. Les chromatographies en couches minces (CCM ont été faites sur silice et révélées par le mélange sulfochromique. La composition des éluants est donnée en volumes. Les analyses centésimales ont été faites par le Service Central de Microanalyse du CNRS, Division de Lyon.

La préparation des pyrones-2 1 sera décrite dans un autre mémoire.

#### Action de l'iodure de méthylmagnésium sur les pyrones-2

**Mode opératoire général.** A la solution d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther anhydre, préparée suivant les quantités de réactifs indiquées pour chaque essai, on ajoute goutte à goutte en refroidissant la pyrone-2 en solution dans l'éther ou le THF suivant la solubilité. L'addition terminée, le mélange est agité 3 h à 0°, puis laissé au repos. Le milieu réactionnel est hydrolysé sur un mélange de 130 g de glace et de 20 g de thiosulfate de sodium. Après extraction à l'éther et séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le solvant est évaporé sous pression réduite. On recueille ainsi l'ensemble du milieu réactionnel qui sera analysé par CPV et séparé par CPV ou CCM.

**A partir de la triméthyl-3, 5, 6 pyrone-2 1a.**  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , préparé avec 120  $\text{cm}^3$  d'éther, 5.23 g Mg, 30.5 g  $\text{CH}_3\text{I}$  (0.215 mole), 9 g de pyrone 1a dans 70  $\text{cm}^3$  d'éther, addition à -18°, repos 16 h à 6°. Après traitement on recueille 10.9 g de mélange, Rdt molaire 91%. CPV: colonne de 1.5 m  $\times$  3 mm, Apiezon M 20% sur Chromosorb 60/80, 80°,  $\text{N}_2$  1.8 l/h. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. Les produits sortent dans l'ordre 7a, non identifiés, 5a, 6a et 3a. Le céto 3a se déshydratant en CPV préparative a été isolé par CCM sur silice,  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOEt}$  (3/1);  $R_f = 0.40$ . CPV préparative: colonne 2 m  $\times$  9 mm, Apiezon N, 30% sur Chromosorb W 30/60, 100°,  $\text{N}_2$  9 l/h, injection 160°.

**Hydroxy-6 triméthyl-3, 5, 6 heptène-4 one-2 3a.** Liquide jaune visqueux, Masse:  $m/e$  170 (M+), 152 (M+ de la diénone due à la déshydratation) 43 (pic de base dû à l'ion  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ). RMN: Tableau 2. **Désydratation du céto 3a.** (a) *Thermique.* Par chauffage en tube scellé, 2h à 180°. Résultats, Tableau 5. CPV analytique: colonne 2 m  $\times$  3 mm, Carbowax 20 M, 5% sur Chromosorb W 60/80, 70°,  $\text{N}_2$  1.8 l/h. L'ordre de sortie des pics est identique à celui observé sur Apiezon M. (b) *par l'iode:* on chauffe à reflux pendant 4 h, 128 mg du céto 3a en solution dans 4  $\text{cm}^3$  de benzène anhydre en présence d'un cristal d'iode. Après lavage avec une solution de thiosulfate puis lavage à l'eau, on sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Par évaporation du benzène sous pression réduite, on récupère la seule diénone 5a.

**Triméthyl-3, 5, 6 heptadiène-4, 6 one-2 5a.** Liquide incolore (trouvé: C, 79.00; H, 10.57; calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ : C, 78.89; H, 10.59%). RMN: Tableau 3. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  233.5 nm,  $\epsilon$  18,800 (éthanol), épaulement à 240 nm. IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1720,  $2\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1638 et 1608 (faibles)  $\delta=\text{CH}_2$ , 890 (Davidson<sup>17</sup> signale  $889 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  pour la structure  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ).

**Triméthyl-3, 5, 6 heptadiène-3, 5 one-2 6a.** Liquide jaune, (trouvé: C, 78.50; H, 10.30; calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ : C, 78.89; H, 10.59%). La fraction isolée par CPV préparative contient toujours un peu de diénone non conjuguée 5a, 8% maximum. UV: Tableau 4. IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1680,  $2\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1640 et 1610 (faibles). RMN: Tableau 4.

**Isomérisation en milieu acide de la diénone 6a.** On réalise une solution à 5% en poids de la diénone 6a dans du dioxanne acidifié (0.05  $\text{cm}^3$  d' $\text{HCl}$  12 N dans 100  $\text{cm}^3$  de dioxanne). On scelle une série de tubes contenant la solution de diénone 6a et on les porte à l'étuve à 160°. L'analyse est effectuée par CPV à 110° sur Apiezon M (voir analyse du mélange réactionnel obtenu à partir de 1a). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 7.

**2H-Pentaméthyl-2,2,3,5,6 pyranne 7a.** Caractéristiques analytiques, physiques et spectrales en accord avec Royer.<sup>6</sup>

**A partir de la diméthyl-5, 6 phényl-3 pyrone-2 1b.**  $\text{CH}_3\text{MgI}$ : 120  $\text{cm}^3$  d'éther, 4.8 g Mg, 28.1 g  $\text{CH}_3\text{I}$  (0.198 mole), 12 g de pyrone-2 1b (0.06 mole) dans 180  $\text{cm}^3$  de THF, addition à -30°, repos 48 h à 25°. Après traitement, on recueille 13.8 g de mélange, Rdt molaire 86%. CPV colonne 1.5 m  $\times$  3 mm, Fluorosilicone 1.5% sur Chromosorb W 80/100, 130°,  $\text{N}_2$  1.8 l/h. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. Les produits sortent dans l'ordre: 7b- $\beta$ , 5b- $\beta$  et 8b- $\beta$ , 8b-trans, 3b- $\beta$  et 8b-cis. Le céto 3b- $\beta$  est isolé par CCM sur silice,  $\text{CHCl}_3-\text{CH}_3\text{COOEt}$  (3/1)  $R_f = 0.40$ . CPV préparative: colonne 6 m  $\times$  9 mm, Fluorosilicone 30% sur Chromosorb W 30/60, 160°,  $\text{N}_2$  9 l/h, injection 210°.

**Hydroxy-6 diméthyl-5, 6 phényl-3 heptène-4 one-2 3b- $\beta$ .** Liquide jaune visqueux. Masse:  $m/e$  214 (M+ du produit de déshydratation), 199 (91% pic dû à la perte du méthyle de l'acétyle), 171 (45.5% pic dû à la perte du groupe acétyle), 77 (45.5% dû à l'ion  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ), 43 (pic de base dû à l'ion  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ). RMN: Tableau 2.

**Déshydratation du céto 3b- $\beta$ .** (a) *Thermique.* Par chauffage en tube scellé, 2 h à 180°. Résultats Tableau 5. CPV analytique: colonne 1.5 m  $\times$  3 mm, Silicone SE 30 à 5% sur Chromosorb W 60/80, 120°,  $\text{N}_2$  1.8 l/h. 2 pics indéterminés avant le 2H-pyranne 7b- $\beta$ , l'ordre des pics étant identique à celui observé sur Fluorosilicone. (b) *Par l'iode.* On chauffe à reflux pendant 8 h, 233 mg ( $10^{-3}$  mole) du céto 3b- $\beta$  en solution dans 6  $\text{cm}^3$  de benzène en présence d'un cristal d'iode. Après traitement (voir 3a) on n'obtient que la diénone 5b- $\beta$ .

**Diméthyl-5, 6 phényl-3 heptadiène-4, 6 one-2 5b- $\beta$ .** Liquide. RMN: Tableau 3. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  234 nm,  $\epsilon$  13900 (éthanol). IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1710,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1600 (faible),  $\delta = \text{CH}_2$ , 885.

**Diméthyl-5, 6 phényl-3 heptadiène-3, 5 one-2 6b- $\beta$ .** Liquide. RMN: Tableau 4. UV: Tableau 6. IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1670,  $2\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1590 et 1560 (faibles).

**Isomérisation en milieu acide des diénones 5b- $\beta$  et 6b- $\beta$ .** Mode opératoire identique à celui utilisé pour 6a. Résultats, Tableau 7.

**2H-tétraméthyl-2, 2, 3, 6 phényl-5 pyranne 7b- $\beta$ .** Il n'est possible d'obtenir une pureté satisfaisante en CPV préparative qu'en deux étapes, le piégeage dans les conditions décrites permet d'obtenir une fraction contenant 80% de pyranne 7b- $\beta$ . Une seconde séparation à 135° permet d'isoler le pyranne pur. Liquide jaune, (trouvé C, 83.96; H, 8.10; calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ : C, 84.07; H, 8.47%). UV  $\lambda_{\text{max}}$  222 nm,  $\epsilon$  12,400; 163 nm,  $\epsilon$  7,600; 286 nm,  $\epsilon$  6,900 (éthanol). IR:  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1660 et 1610,  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  1200-1150. RMN ( $\text{CCl}_4$  soigneusement neutralisé):  $\delta$  7.15 (s, 5 protons aromatiques), 5.65 (m, 10 raies, proton en 4 couplé aux groupes méthyles en 3, J = 1.6 Hz et en 6, J = 0.8 Hz), 1.8 (m, 3H,  $\text{CH}_3$  en 6), 1.72 (sextuplet, 3H,  $\text{CH}_3$  en 3, 4J = 1.6 Hz, couplage avec  $\text{CH}_3$  en 6 = 0.8 Hz), 1.31 (s, 6H, gem-diméthyle en 2). L'irradiation du proton en 4 supprime les couplages avec les méthyles en 3 et 6 qui apparaissent alors sous forme de quadruplet J = 0.8 Hz.



*Isomérisation acide du 2H-pyranne 7b-β.* Mode opératoire identique à celui des diénones **6a** et **6b-β**. Résultats Tableau 7. L'analyse CPV est effectuée sur colonne SE 30 à 120°.

*Triméthyl-4,5,6 phényl-3 dihydro-3, 4 pyrone-2 8b cis.* IR:  $\nu_{C=O}$  1765,  $\nu_{C=C}$  1718,  $\nu_{C-O-C}$  1170-1125. RMN (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  7-22 (m, 5 protons aromatiques), 3-85 (d, proton en 3, J = 6 Hz), 2-4-1-9 (m, proton en 4), 1-85 et 1-70 (2m, 6H, méthyles en 6 et 5), 0-87 (d, méthyle en 4, blindé par le groupe phényle en 3, J = 7 Hz).

*Triméthyl-4, 5, 6 phényl-3 dihydro-3, 4 pyrone-2 8b trans.* Liquide, (trouvé C, 77-74; H, 7-79; calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: C, 77-75; H, 7-46%). IR:  $\nu_{C=O}$  1760,  $\nu_{C=C}$  1710.  $\nu_{C-O-C}$  1168. RMN (CCl<sub>4</sub>): 7-15 (m, 5 protons aromatiques), 3-54 (d, proton en 3, J = 3-2 Hz), 2-5-2-10 (m, proton en 4, couplé au proton en 3 et au CH<sub>3</sub> en 6), 1-83 et 1-66 (2 m pour les groupes méthyle en 6 et 5), 1-15 (d, méthyle en 4, J = 7 Hz).

*A partir de la diméthyl-5, 6 pyrone-2 1c.* CH<sub>3</sub>MgI: 60 cm<sup>3</sup> d'éther, 5-17 g Mg, 30-3 g CH<sub>3</sub>I (0-213 mole), 8 g de pyrone 1c (0-065 mole) dans 60 cm<sup>3</sup> de THF, addition à -12°, repos 16 h à 25°. Après traitement on recueille 8-2 g de mélange, rendement molaire 70%. CPV: colonne 1-5 m × 3 mm, Cyanosilicone XF 1150 à 5% sur Chromosorb W 60/80, 84°, N<sub>2</sub> 1-8 l/h. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. Les produits sortent dans l'ordre: indéterminé, **5c-β**, indéterminé, **6c-β**, 2 indéterminés, **3c-β**. Le cétol **3c-β** est isolé par CCM sur silice, CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOEt (1/2), R<sub>f</sub> = 0-50. CPV préparative: colonne 6 m × 9 mm, Cyanosilicone XF 1150, 30% sur Firebrick 30/60, 150° (ou Apiezon N, 2 m × 9 mm, 30% sur Chromosorb W 30/60, 110°), N<sub>2</sub> 9 l/h, injection 160°. L'ordre de sortie des pics est le même sur les deux colonnes.

*Hydroxy-6 diméthyl-5, 6 heptène-4 one-2 3c-β.* Huile jaune. Masse: spectre de la diénone **6c-β** due à une déshydratation totale. RMN: Tableau 2. IR: Tableau 8.

*Déshydratation du cétol 3c-β.* (a) *Thermique.* Chauffé 1 h à 155° en tube scellé, résultats, Tableau 5. (b) *Par l'iode.* On chauffe 3 g de cétol dans 30 cm<sup>3</sup> de benzène en présence d'un cristal d'iode. Après traitement (voir **3a**) on isole la seule diénone **6c-β**.

*Diméthyl-5, 6 heptadiène-4, 6 one-2, 5c-β.* Liquide (trouvé C, 78-27; H, 10-49; calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O: C, 78-21; H, 10-21%). RMN: Tableau 3. IR:  $\nu_{C=O}$  1720,  $\nu_{C=C}$  1610,  $\delta = CH_2$ , 880.

*Diméthyl-5, 6 heptadiène-3, 5 one-2 6c-β.* Liquide (trouvé C, 78-13, H, 10-37; calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O: C, 78-21; H, 10-21%). RMN: Tableau 4. UV: Tableau 6. IR:  $\nu_{C=O}$  1661, 2  $\nu_{C=C}$  1613 et 1582. Masse: m/e 138 (M+, 48%), 123 (perte d'un méthyle/pic de base), 95 (46%, perte du groupe acétyle), 43 (60%, CH<sub>3</sub>-C=O).

## REFERENCES

- <sup>1</sup>P. Rouillier, D. Gagnaire et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 689 (1966)
- <sup>2</sup>J-P. Schirmann et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3896 (1967)
- <sup>3</sup>J-P. Montillier et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3638 (1969)
- <sup>4</sup>J-P. Montillier, J. Royer et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1956 (1970)
- <sup>5a</sup>A. Duperrier et J. Dreux, *Tetrahedron Letters* 3127 (1970); <sup>b</sup>A. F. Kluge et C. P. Lillya, *J. Org. Chem.* **36**, 1977 (1971); <sup>c</sup>E. N. Marvell, T. Chadwick, G. Cople, T. Gosink et G. Zimmer, *Ibid* **37**, 2992 (1972); <sup>d</sup>E. N. Marvell et T. Gosink, *Ibid*, 3036; <sup>e</sup>P. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2365 (1972)
- <sup>6</sup>J. Royer et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 707 (1972).
- <sup>7</sup>A. Safieddine, J. Royer et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 703 (1972)
- <sup>8</sup>Y. Armand et P. Arnaud, *Ann. Chim.* 439 (1964)
- <sup>9</sup>W. Davidson et G. Bates, *J. Chem. Soc.* 2607 (1953)