

ADDITION CONJUGUEE DES α,ω -bis(BROMOMAGNESIO)ALCANES SUR LES COUMARINES

P. Canonne, H. Caron et G. Foscolos

Département de chimie
Université Laval, Québec (Québec) Canada G1K 7P4

(Received in France 7 July 1983)

Résumé - L'action du di(bromomagnésio)-1,4 butane et du di(bromomagnésio)-1,5 pentane sur la coumarine et la méthyl-6 coumarine conduit avec une différente régiosélectivité aux (o-hydroxystyryl)-1 cyclanols et alkyl-4 dihydro-3,4 coumarines. Ainsi la réaction du di(bromomagnésio)-1,4 butane favorise le composé d'annélation alors que celle du di(bromomagnésio)-1,5 pentane le composé d'addition conjuguée. Ce composé conduit aussi à la formation méthyl-4 pentyl-4 dihydrocoumarine en faibles quantités. Les (o-hydroxystyryl)-1 cyclanols ont fourni les spirochromènes correspondants.

Abstract - Reactions of 1,4-bis(bromomagnesium)butane and 1,5-bis(bromomagnesium)pentane with coumarin and 6-methylcoumarin gave a mixture of 1-(o-hydroxystyryl)cycloalkanol and 4-alkyl-3,4-dihydrocoumarin. A large difference in product distribution was observed between the two bifunctional reagents. Annellation was favored by the use of 1,4-bis(bromomagnesium)butane, whereas conjugate addition was observed with 1,5-bis(bromomagnesium)pentane and even in the use of 4-methylcoumarin.

Les premières études consacrées à la réaction des organomagnésiens avec les coumarines ont été entreprises dans le but de synthétiser les (2H)-chromènes gemdisubstitués¹. Mais rapidement il a été constaté que le caractère de généralité de cette méthode est restreint et limité, car les rendements en chromènes dépendaient du réactif de Grignard et des substituants portés par les coumarines.^{1(a,b,c,)}

Ainsi de nouveaux travaux furent effectués dans le but d'élucider les réactions d'additions compétitives des organomagnésiens sur les coumarines diversement substituées². Pour mieux préciser la réactivité et la régiosélectivité de l'action des réactifs de Grignard sur les coumarines Dreux et coll.³ ont mené une étude exhaustive de l'action des alkylmagnésiens primaires, secondaires, tertiaires et aromatiques sur la coumarine et sur les coumarines substituées en 3 et 4. La première partie de leurs recherches a été consacrée à l'importance de la nature du réactif de Grignard en fonction de R et de MgX. Ils ont

utilisé aussi un modèle théorique de réactivité pour interpréter les résultats des réactions compétitives 1,2 et 1,4 de la coumarine pour prévoir les variations de régiosélectivité des alkylcoumarines.

Leurs prévisions théoriques concernant la régiosélectivité des coumarines substituées en fonction de la nature et de la position des substituants et en fonction de RMgX sont en accord avec tous les résultats expérimentaux rapportés jusqu'alors. Cette étude par ailleurs a permis de faire ressortir l'importance de l'halogène de l'organomagnésien et celle du reste hydrocarboné. En outre, ils ont démontré qu'un groupe méthyle en position 3 ou 4 favorise l'attaque 1,2 pour les chlorures d'isopropyl- et s-butylmagnésien et l'attaque 1,4 pour le chlorure de t-butylmagnésium. Ainsi, après examen de l'ensemble des résultats sur les coumarines il se dégage que les bromures d'alkylmagnésiens primaires conduisent aux produits correspondant à une diaddition 1,2-1,2.

La question se posa alors savoir si les deux organodimagnésiens utilisés comme agents d'an-
nellation présentent des particularités di-
vergentes ou montrent un comportement simi-
laire à celui des RMgX primaires. Dans ce but
nous avons choisi pour ce travail la coumarine
1a, la méthyl-6 coumarine 1b et la méthyl-4
coumarine 1c, qui permettront par leurs struc-
tures de faire une comparaison entre les alkyl-
magnésiens primaires et les organodimagnésiens
diprimaires. Nous avons alors réalisé une
étude systématique en utilisant le di(bromo-
magnésio)-1,4 butane et le di(bromomagnésio)-
1,5 pentane, préparés dans le tétrahydrofurane

de la façon habituelle,⁴ et nous y avons fait
réagir en premier la coumarine en solution dans
le tétrahydrofurane et à la température ambi-
ante.

La durée de la réaction fut limitée à qua-
tre heures et l'hydrolyse a été effectuée à
l'aide d'une solution saturée de chlorure d'am-
monium. Les produits réactionnels ainsi obte-
nus avec les deux organomagnésiens bifonction-
nels présentent en IR outre la présence d'une
bande intense dans la région de l'hydroxyle
aussi celle d'une bande dans la région du car-
bonyl. L'examen des spectres de RMN ^1H mon-
trent des signaux attribuables aux groupes

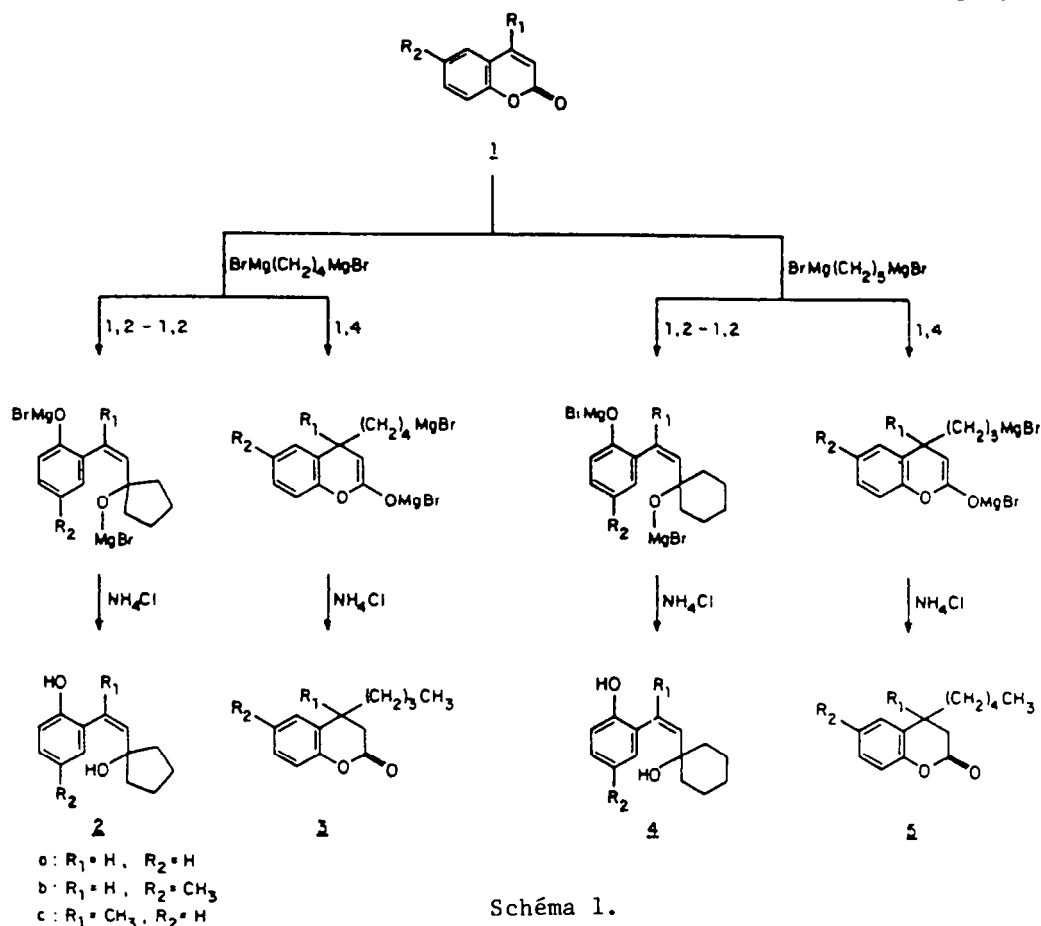


Tableau 1. Produits de la réaction des organodimagnésiens avec les coumarines

Coumarines	$\text{BrMg}(\text{CH}_2)_n\text{MgBr}$	(o-hydroxystyryl)-1 cyclanols (Rdt %)	alkyl-4 dihydro-3,4 coumarines (Rdt %)
<u>1a</u>	n=4	<u>2a</u> (49)	<u>3a</u> (30)
<u>1a</u>	n=5	<u>4a</u> (20)	<u>5a</u> (38)
<u>1b</u>	n=4	<u>2b</u> (47)	<u>3b</u> (31)
<u>1b</u>	n=5	<u>4b</u> (19)	<u>5b</u> (43)
<u>1c</u>	n=4	<u>2c</u> (65)	<u>3c</u> --
<u>1c</u>	n=5	<u>4c</u> (59)	<u>5c</u> (10)

alkyles et sont distincts de ceux des carbocycles. La chromatographie en couche mince révèle la formation de deux produits principaux et après séparation chromatographique sur colonne de gel de silice, nous avons identifié les cyclanols diols issus d'une addition 1,2-1,2 et les alkyldihydrocoumarines issus d'une addition 1,4. (Schéma 1).

Après dosages chromatographiques et par RMN ^1H , nous avons constaté que la distribution des produits des réactions compétitives est différente pour les deux organodimagnésiens utilisés.

1) La quantité de produit d'annélation de six membres est très inférieure à celle de cinq membres. Ce résultat est difficilement attribuable au fait que la formation du cyclopentane est plus aisée que celle du cyclohexane.⁵ (Tableau 1)

2) La quantité de la dihydrocoumarine alkylée en 4 formée dans la réaction avec le di(bromomagnésio)-1,5 pentane est plus grande que celle obtenue avec le di(bromomagnésio)-1,4 butane.

Enfin l'obtention, en quantités importantes, du produit issu d'une attaque 1,4 montre que les organodimagnésiens bis primaires ne confirment pas les prévisions théoriques effectuées quant à la réactivité et régiosélectivité des alkylmagnésiens primaires sur la coumarine.^{3a}

Ce comportement distinct des di-Grignard de celui du méthylmagnésium et du n-propylmagnésium qui réagissent sélectivement avec la coumarine selon 1,2-1,2 a été aussi vérifié par les résultats obtenus dans la réaction de la méthyl-6 coumarine. En outre, ces résultats sont très différents de ceux trouvés avec le bromure de phénylmagnésium et encore plus de

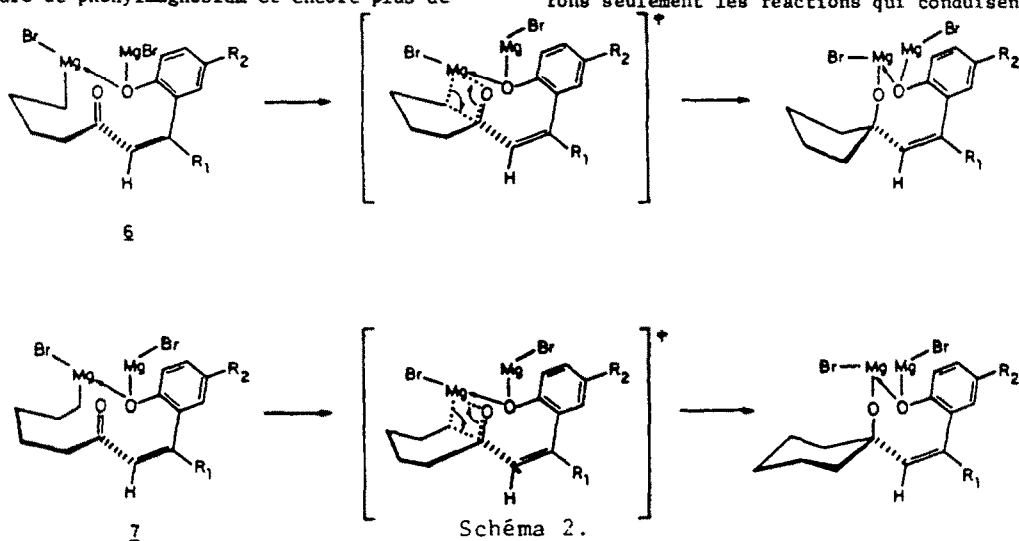
ceux obtenus par le bromure de benzylmagnésium.^{3a}

Enfin comparés à des alkylmagnésiens secondaires, les résultats sont également opposés par l'obtention des produits d'annélation.³

La réaction sur la méthyl-4 coumarine a conduit avec le di(bromomagnésio)-1,4 butane au composé cyclique et confirme l'hypothèse que le méthyle en position 4 favorise la diaddition 1,2-1,2.^{3b} La formation de la n-butyl-4 méthyl-4 dihydro-3,4 coumarine (5c) n'est pas favorisée: sa présence n'a été mise en évidence que par RMN ^1H .

La réaction sur la même coumarine avec le di(bromomagnésio)-1,5 pentane a également donné principalement le composé cyclique, mais aussi en faible quantité la méthyl-4 pentyl-4 dihydro-3,4 coumarine (5b). L'effet de cette attaque 1,4 le distingue encore de son homologue et comparé aux RMgX le rapproche du chlorure de t-butylmagnésium.^{3b}

Nous rapportons au Tableau 1 les quantités des produits correspondant aux deux réactions compétitives (diaddition 1,2-1,2 et addition 1,4). Comme nous pouvons le constater une différence non négligeable existe dans le rendement total. En effet, nous trouvons aussi des quantités variables de composés amorphes (polymères) que nous attribuons aux réactions intermoléculaires. D'après l'examen des spectres en IR et RMN, cette fraction polaire éluée par l'éthanol, correspondrait à une attaque conjuguée suivie d'une attaque intermoléculaire 1,2 ou encore à une attaque directe suivie d'une conjuguée. Au Schéma 1 nous figurons seulement les réactions qui conduisent



aux composés de diaddition 1,2-1,2 et d'addition 1,4 en l'occurrence les (o-hydroxystyryl)-1 cyclanols et alkyl-4 coumarines.

Les faibles rendements en cyclohexanols par comparaison à ceux en cyclopentanols ne peuvent être attribués à la présence d'un encombrement stérique au niveau du carbonyle, lors de la deuxième attaque (étape d'annélation) ou lors de l'approche de l'organodimagnésien, car les coumarines présentent un squelette analogue aux dihydrocoumarines et sont moins encombrées. Par ailleurs, la possibilité de coordination intramoléculaire du magnésium de la deuxième fonction organomagnésienne par l'oxygène phénolique favoriserait plutôt le processus d'annélation⁵ et minimiserait les réactions intermoléculaires telles que la diaddition 1,2-1,4 ou diaddition 1,4-1,2.

Au schéma 2 nous figurons ces modes de chélation des intermédiaires 6 et 7 issus de la première addition 1,2. De plus l'examen des modèles ne montre aucune différence appréciable entre ces intermédiaires.

La formation prépondérante du produit d'addition conjuguée dans le cas du di(bromomagnésio)-1,5 pentane ne peut être attribuée qu'à la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

La propriété caractéristique des organodimagnésiens de conduire à une addition conjuguée est due à la présence de deux fonctions organomagnésiennes dans leur structure. Ainsi une fonction intervient pour la complexation du carbonyle et l'autre pour l'attaque du carbone

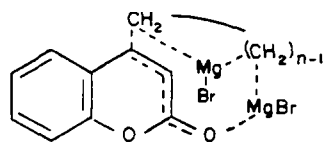


Figure 8.

de la double liaison qui, comme la figure 8 le montre faciliterait la formation de l'alkyl-4 dihydrocoumarine. Cette hypothèse peut expliquer la différence non négligeable de la formation des composés 3 et 5 dans les réactions des deux organodimagnésiens.

Par ailleurs, l'examen des valeurs d'absorptions des vibrations de valence des groupes hydroxyles (tableau 2) montre que les liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les deux hydroxyles sont très fortes pour les deux cyclanols.⁷ On remarque une légère différence en faveur du cyclohexanol ce qui pourrait, par analogie, être le cas pour la chélation de l'hydroxycétone intermédiaire. Ces résultats appuient aussi notre hypothèse quant à l'attaque 1,4.

On peut donc énoncer que dans l'action des organodimagnésiens sur la coumarine, le groupe carbonyle est complexé par le magnésium d'une fonction et que la chaîne hydrocarbonée reste liée aux deux atomes de magnésium puisque l'attaque en position 4 se fait par la deuxième fonction.

Cette approche pour des systèmes transoides⁸ est différente de celles précédemment

Tableau 2. Fréquences infrarouges ν (OH) des (o-hydroxystyryl)-1 cyclanols* en cm^{-1} .

Composés	ν (OH) libre	ν (OH) lié intra	$\Delta\nu$ (OH)
<u>2a</u>	3605	3320	285
<u>4a</u>	3600	3310	290
<u>2b</u>	3580	3310	270
<u>4b</u>	3580	3300	280
<u>2c</u>	3580	3320	270
<u>4c</u>	3590	3310	280

* En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone ($0,5 \cdot 10^{-3}$ M)

suggérées.^{3,9}

L'importance du présent travail réside aussi dans l'utilisation de cette méthode pour accéder rapidement et en une seule étape aux composés spiranniques non encore décrits dans la littérature et dont la synthèse est difficile par d'autres méthodes.

Pour la préparation des spirochromènes 9 et 10 nous nous sommes inspirés des travaux

de Shriner^{1c} qui consiste à faire une distillation fractionnée sous vide. Une chromatographie sur gel de silice est quelquefois nécessaire pour obtenir les spirochromènes purs lorsqu'ils sont présents en faibles quantités. Les rendements sont presque quantitatifs quand on utilise des diols purs; à partir du mélange réactionnel ils correspondent pratiquement à ceux des cyclanols phénols.

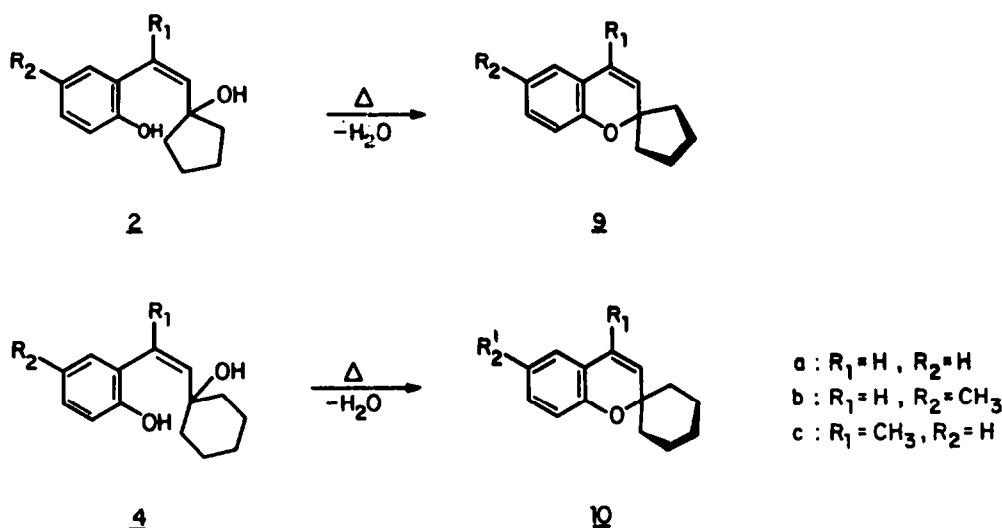


Schéma 3.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckman IR-4250 (sous forme de film pour les liquides et en dispersion dans CCl_4 ou CHCl_3 pour les solides). Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés avec un appareil Bruker HX-90. Le TMS a été utilisé comme référence interne et CDCl_3 comme solvant. Les spectres RMN ^{13}C ont été déterminés sur un appareil Bruker WP-80 (20.1 MHz) en solution (0,75 mol/L) dans CDCl_3 en utilisant TMS comme référence interne. Les spectres de masse ont été tracés avec un spectromètre Hewlett Packard 5992 (GS/MS system). Les analyses C.H. ont été effectuées par Galbraith Laboratories. Les analyses chromatographiques sur couches minces ont été réalisées sur des plaques de gel de silice 60F 250 (0,25 mm). Les séparations chromatographiques sur les colonnes sous pression "flash" ont été effectuées sur gel de silice (Woelm 32-63).

Matériel de départ

Le tétrahydrofurane a été distillé sur LiAlH_4 dans des contenants préalablement séchés et a été gardé sur sodium.

La méthyl-4 coumarine a été synthétisée selon la méthode décrite dans Organic Synthesis.¹⁰

Préparation des organodimagnésiens

Dans un tricol de 500 ml muni d'une agitation mécanique étanche, d'une ampoule à additionner, d'un réfrigérant surmonté d'une garde à CaCl_2 , on introduit 1,07 g de Mg et on chauffe à l'aide d'un brûleur à gaz pour éliminer l'humidité et activer le Mg. Après refroidissement de l'appareillage on couvre le Mg d'une quantité de 3 mL de solution de dibromure dilué dans le tétrahydrofurane. La réaction démarre d'elle-même et on ajoute goutte à goutte le dibromure (0,2 moles) dans 50 mL de THF. Après la fin de l'addition, on laisse agiter durant 4 heures à la température ambiante. A cette solution on ajoute à la même température et goutte à goutte une solution de 0,015 mmole de coumarine dans 25 mL de THF. Après 4 heures de réaction on effectue l'hydrolyse à 0°C avec une solution de NH_4Cl saturée. On lave, sèche sur MgSO_4 et concentre sous vide. On recueille une huile visqueuse que l'on chromatographie sur colonne de gel de silice afin de séparer la dihydrocoumarine de 1'(o-hydroxystyryl)-1 cyclanols.

cis(hydroxy-2 styryl)- cyclopentanol 2a:

Rdt=49%; F=76-77 $^\circ\text{C}$ (éther/n-pentane); IR
 ν_{max} (KBr) 3400 (OH), 1650 (C=C éthyléniques),

1615-1594 (C=C aromatiques), 755 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,44-2,0 (8H, m, cyclopentane), 3,16 (1H, s, OH), 5,92-6,43 (2H, q, AB, $J=12\text{Hz}$, δA 6,36, δB 6,09, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 6,76-7,28 (4H, m, aromatiques), 7,50 (1H, s, OH); m/e 186,25 (67, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 157,56 (100, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$). Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$; Calc. %: C, 76,44; H, 7,89; tr.: C, 76,16; H, 8,06.

Butyl-4 dihydro-3,4 coumarine 3a:

Rdt=30%; Eb=122-128°C (0,01 kPa); IR ν_{max} (film) 1775 (C=O), 1615-1535 (C=C aromatiques), 755 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 0,71-1,15 (3H, m, CH_3), 1,0-1,81 (6H, m, $3\times\text{CH}_2$), 2,72-3,15 (3H, m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{CO}$), 6,92-7,32 (4H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 168,51, 151,61, 128,34, 127,97, 127,16, 124,46, 117,22, 35,27, 34,83, 34,46, 28,83, 22,61 et 13,90; m/e 204,07 (17, M^+), 147,32 (100, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$). Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$; Calc. %: C, 76,44; H, 7,89; tr.: C, 76,51; H, 7,70.

cis(hydroxy-2 styryl)-1 cyclohexanol 4a:

Rdt=20%; F=84,85°C (éther/n-pentane); IR ν_{max} (KBr) 3340 (OH), 1655 (C=C éthyléniques), 1615-1598 (C=C aromatiques), 765 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,22-1,83 (10H, m, cyclohexane), 5,74-6,48 (2H, q, AB, $J=12,5\text{Hz}$, δA 6,36, δB 5,83, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 5,05 (2H, s, 2xOH), 6,78-7,28 (4H, m, aromatiques); m/e 200,02 (70, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 157,35 (100, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$). Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$; Calc. %: C, 77,03; H, 8,31; tr.: C, 76,94; H, 8,15.

Pentyl-4 dihydro-3,4 coumarine 5a:

Rdt=38%; Eb=129-133°C (0,01 kPa); IR ν_{max} (film) 1775 (C=O), 1615-1593 (C=C aromatiques), 760 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 0,69-0,95 (3H, t, CH_3), 0,9-1,81 (8H, m, $4\times\text{CH}_2$), 2,67-3,10 (3H, m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{CO}$), 6,71-7,28, (4H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 168,29, 151,75, 128,41, 127,90, 127,24, 124,46, 117,29, 35,34, 34,83, 31,75, 26,34, 22,54 et 13,90; m/e 218,15 (15, M^+), 147,05 (100, $\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}$). Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$; Calc. %: C, 77,03; H, 8,31; tr.: C, 77,13; H, 8,25.

cis(hydroxy-2 méthyl-5 styryl)-1 cyclopentanol 2b:

Rdt=47%; F=79-79,5°C (éther/n-pentane); IR ν_{max} (KBr) 3300 (OH), 1650 (C=C éthyléniques), 1615-1590 (C=C aromatiques), 810 et 783 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,35-2,10 (8H, m, cyclopentane), 2,33 (3H, s, CH_3), 5,02 (2H, s, 2xOH), 5,92-6,55 (2H, q, AB, $J=12,5\text{Hz}$, δA 6,41, δB 6,08, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 6,75-7,20 (3H, m, aromatiques); m/e 201,15 (78, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 172,54 (100, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$). Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$; Calc. %: C, 77,03; H, 8,31; tr.: C, 76,89; H, 8,18.

Butyl-4 méthyl-6 dihydro-3,4 coumarine 3b:

Rdt=31%; Eb=130-131°C (0,01 kPa); IR ν_{max} (film) 1776 (C=O), 1616-1600 (C=C aromatiques), 810 (=CH aromatiques); RMN ^1H (CDCl_3) δ 0,8-1,15 (3H, s, CH_3), 1,08-1,95 (6H, m, $3\times\text{CH}_2$), 2,31 (3H, s, CH_3), 2,7-3,12 (3H, m, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCH}_2\text{CO}$), 6,85-7,21 (3H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 168,22, 149,71, 133,90, 128,85, 128,41, 127,05, 116,85, 35,27, 34,83, 34,46, 28,83, 22,61, 20,71 et 13,83; m/e 218,20 (25, M^+), 161,20 (100, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$). Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$; Calc. %: C, 77,03; H, 8,31; tr.: C, 77,19; H, 8,46.

cis(hydroxy-2 méthyl-5 styryl)-1 cyclohexanol 4b:

Rdt=19%; huile difficilement cristallisable; IR ν_{max} (film) 3280 (OH), 1650 (C=C éthyléniques), 1620-1595 (C=C aromatiques), 810-785 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,22-2,10 (10H, m, cyclohexane), 2,32 (3H, s, CH_3), 5,35 (2H, s, 2xOH), 5,73-6,57 (2H, q, AB, $J=12,5\text{Hz}$, δA 6,45, δB 5,83, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 6,71-7,22 (3H, m, aromatiques); m/e 215,09 (38, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 178,32 (100, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$). Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$; Calc. %: C, 77,05; H, 8,68; tr.: C, 77,70; H, 8,75.

Méthyl-6 pentyl-4 dihydro-3,4 coumarine 5b:

Rdt=43%; Eb=138-140°C (0,01 kPa); IR ν_{max} (film) 1772 (C=O), 1618-1602 (C=C aromatiques), 810 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 0,72-1,03 (3H, m, CH_3), 1,1-1,91 (8H, m, $4\times\text{CH}_2$), 2,31 (3H, s, CH_3), 2,71-3,2 (3H, m, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCH}_2\text{CO}$), 6,85-7,20 (3H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 168,58, 149,56, 133,90, 128,78, 128,34, 126,88, 116,85, 35,27, 34,75, 31,68, 26,34, 22,46, 20,71 et 13,97; m/e 232,25 (24, M^+), 161,10 (100, $\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}$). Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$; Calc. %: C, 77,55; H, 8,68; tr.: 77,59; H, 8,40.

cis(hydroxy-2 méthyl-4 styryl)-1 cyclopentanol 2c:

Rdt=65%; F=78-78,5°C (éther/n-pentane); IR ν_{max} (KBr) 3410 (OH), 1660 (C=C éthyléniques), 1615-1595 (C=C aromatiques), 765 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,33-1,79 (8H, m, cyclopentane), 1,93 (3H, d, A_3 , $J_{\text{AX}}=1\text{Hz}$, CH_3), 5,82 (1H, q, X, $J_{\text{AX}}=1\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$), 6,60 (2H, s, 2xOH), 6,65-7,22 (4H, m, aromatiques); m/e 201,15 (78, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 172,44 (100, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$). Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$; Calc. %: C, 77,03; H, 8,31; tr.: C, 76,96; H, 8,23.

cis(hydroxy-2 méthyl-4 styryl)-1 cyclohexanol 4c:

Rdt=59%; F=102-103°C (éther/n-pentane); IR ν_{max} (KBr) 3300 (OH), 1665 (C=C éthyléniques), 1620-1600 (C=C aromatiques), 765-760 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,15-1,63 (10H, m, cyclohexane), 1,87 (3H, d, A_3 , $J_{\text{AX}}=1\text{Hz}$, CH_3), 5,55 (1H, q, X, $J_{\text{AX}}=1\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$), 6,60 (2H, s, 2xOH), 6,79-7,18 (4H, m, aromatiques); m/e 215,07 (67, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 177,25 (100, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$). Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$; Calc. %: C, 77,55; H, 8,68; tr.: C, 76,96; H, 8,58.

Méthyl-4 pentyl-4 dihydro-3,4 coumarine 5c:

Rdt=10%; Eb=142-143°C (0,01 kPa); IR ν_{max} (film) 1774 (C=O), 1615-1590 (C=C aromatiques), 755 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 0,85-1,05 (3H, m, CH_3), 1,08-1,85 (8H, m, $4\times\text{CH}_2$), 1,4 (3H, s, CH_3), 2,63 (2H, d, $J=1\text{Hz}$ CH_2CO), 6,98-7,48 (4H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 168,29, 151,39, 130,97, 128,34, 125,49, 124,68, 117,36, 41,93, 40,54, 36,58, 32,27, 25,46, 23,78, 22,46 et 13,90; m/e 232,25 (9, M^+), 161,10 (100, $\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}$). Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$; Calc. %: C, 77,55; H, 8,68; tr.: C, 77,42; H, 8,76.

Spiro[cyclopentane-1'-2H-benzopyranne] 9a:

Rdt=43%; Eb=86-89°C (0,001 kPa); IR ν_{max} (film) 1642 (C=C éthyléniques), 1610-1580 (C=C aromatiques), 768-752 (=C-H aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,33-2,37 (8H, m, cyclopentane), 5,94 (2H, q, AB, $J=10\text{Hz}$, δA 6,30, δB 5,56, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 6,72-7,22 (4H, m, aromatiques);

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 153,22, 129,80, 128,93, 126,36, 123,22, 122,19, 120,80, 116,49, 87,07, 39,51 et 23,71; m/e 186,25 (15, M^+), 157,10 (100, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$). Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$: Calc. Z: C, 83,83; H, 7,57; tr.: C, 83,92; H, 7,44.

Spiro[cyclohexane-1'-2H-benzopyranne] 10a:

Rdt=17%; Eb=92°C (0,001 kPa); IR ν_{max} (film) 1645 (C=C éthyléniques), 1615-1580 (C=C aromatiques), 765-750 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,13-2,24 (10H, m, cyclohexane), 6,00 (2H, q, AB, J=10 Hz, δA 6,34, δB 5,61, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 6,78-7,22 (4H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 154,02, 130,61, 128,99, 126,36, 122,85, 122,34, 120,80, 116,56, 76,75, 36,07, 25,39 et 21,36; m/e 200,20 (14, M^+), 157,10 (100, $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$). Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$: Calc. Z: C, 83,96; H, 8,05; tr.: C, 84,12; H, 8,22.

Méthyl-6 spiro[cyclopentane-1'-2H-benzopyranne] 9b:

Rdt=42%; Eb=105-106°C (0,01 kPa); IR ν_{max} (film) 1642 (C=C éthyléniques), 1615-1585 (C=C aromatiques), 765-750 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,33-2,33 (8H, m, cyclopentane), 2,22 (3H, s, CH_3), 5,95 (2H, q, AB, J=10 Hz, δA 6,29, δB 5,59, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 6,58-6,97, (3H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 151,10, 129,88, 129,36, 126,88, 123,36, 121,97, 116,27, 86,85, 39,29, 23,71 et 20,49; m/e 200,20 (16, M^+), 185,10 (3, M^+-CH_3), 171,05 (100, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$). Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$: Calc. Z: C, 83,96; H, 8,05; tr.: C, 83,86; H, 7,96.

Méthyl-6 spiro[cyclohexane-1'-2H-benzopyranne] 10b:

Rdt=15%; Eb=104-108°C (0,01 kPa); IR ν_{max} (film) 1650 (C=C éthyléniques), 1600 (C=C aromatiques), 765-750 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,10-2,22 (10H, m, cyclohexane), 2,24 (3H, s, CH_3), 5,96, (2H, q, AB, J=10 Hz, δA 6,32, δB 5,62, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 6,64-7,00 (3H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 150,80, 130,68, 129,88, 129,44, 126,88, 122,99, 122,12, 116,27, 76,54, 35,93, 25,46, 21,44 et 20,49; m/e 214,20 (18, M^+), 171,05 (100, $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$). Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$: Calc. Z: C, 84,07; H, 8,47; tr.: C, 83,92; H, 8,28.

Méthyl-4 spiro[cyclopentane-1'-2H-benzopyranne] 9c:

Rdt=60%; Eb=102-104°C (0,01 kPa); IR ν_{max} (film) 1658 (C=C éthyléniques), 1610-1578 (C=C aromatiques), 750 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,15-2,25 (8H, m, cyclopentane), 2,01 (3H, s, CH_3), 5,48 (1H, s, éthyléniques), 6,67-7,21 (4H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 153,29, 128,78, 128,63, 126,58, 123,95, 123,29, 120,58, 116,49, 86,85, 39,36, 23,63 et 17,93; m/e 200,20 (14, M^+), 185,15 (7, M^+-CH_3), 171,05 (100, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$). Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$: Calc. Z: C, 83,96; H, 8,05; tr.: C, 84,06; H, 7,96.

Méthyl-4-spiro[cyclohexane-1'-2H-benzopyranne] 10c:

Rdt=53%; Eb=102-104°C (0,01 kPa); IR ν_{max} (film) 1660 (C=C éthyléniques), 1610-1580 (C=C aromatiques), 750 (=CH aromatiques) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,12-2,25 (10H, m, cyclohexane), 2,03 (3H, s, CH_3), 5,48 (1H, s, éthylénique), 6,72-7,31 (4H, m, aromatiques); RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 153,14, 128,93, 128,27, 127,39, 124,10, 123,44, 120,58, 116,56, 76,39, 36,22, 25,46, 21,51 et

17,99; m/e 214,05 (16, M^+), 171,05 (100, $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$). Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$: Calc. Z: C, 84,07; H, 8,47; tr.: C, 84,18; H, 8,34.

Remerciements - Les auteurs remercient le Conseil national de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada et le Ministère de l'éducation du Gouvernement du Québec pour l'aide financière sous forme de subventions.

BIBLIOGRAPHIE

1. a) J. Houben, Ber., 37, 489 (1904); b) A. Löwenbein, E. Pongracz et E.A. Spiess, Ber. deut. chem. Ges., 57, 1517 (1924); c) J.M. Heilbron et D.W. L. Hill, J. Chem. Soc., 2005 (1927); d) W. Bridge, A.J. Crocker, T. Cubin, et A. Robertson, J. Chem. Soc., 1530 (1937); e) R.L. Shriner et A.G. Sharp, J. Org. Chem., 4, 575 (1939).
2. a) G.A. Holmberg, Acta Chem. Scand., 15, 1255 (1961); b) I. Renvall, Acta Acad. Aboensis, 29, 1 (1969); c) G.A. Holmberg, F. Malmström et U. Vennström, Acta Chem. Scand., 27, 2023 (1973); d) R.W. Tickle, T. Melton et J.A. Elvidge, J. Chem. Soc. Perkin 1, 569 (1974); e) C. Ivanov et A. Bojilova, Synthesis, 708 (1974).
3. a) M. Abou-Assali, C. Décoret, J. Royer et J. Dreux, Tetrahedron, 32, 1655 (1976); b) M. Abou-Assali, J. Royer et J. Dreux, Tetrahedron, 32, 1661 (1976).
4. a) P. Canonne, G.B. Foscolos et D. Bélanger, J. Org. Chem., 45, 1828 (1980); b) P. Canonne, D. Bélanger et G. Lemay, Synthesis, 4, 301 (1980).
5. P. Canonne, D. Bélanger et G. Lemay, Tetrahedron Lett., 22, 4995 (1981).
6. P. Canonne, G. Fytas et D. Thibault, Tetrahedron, (sous presse).
7. a) P. Canonne et J. Michel, Can. J. Chem., 49, 4084 (1971); b) H. Buc, Ann. Chim., 409 (1963).
8. a) F.C. Whitmore et G.W. Pedlow, J. Am. Chem. Soc., 63, 758 (1941); b) A.J. Birch et R. Robinson, J. Chem. Soc., 501 (1943); c) R.F. Church, R.I. Ireland et D.R. Shridhar, J. Org. Chem., 27, 707 (1962).
9. a) H.O. House, D. Traficante et R.A. Evans, J. Org. Chem., 28, 348 (1963); b) H.O. House et H.W. Thompson, J. Org. Chem., 28, 360 (1963); c) J. Munch-Peterson, Bull. Soc. Chim. Fr., 471, 1966 et références citées; d) O. Eisenstein, J.M. Lefour, C. Minot, Nguyen Trong Anh et G. Soussan, C.R. Acad. Sci. (C), 274, 1310 (1972).
10. E.C. Morning, Org. Synth. Coll. Vol. III, 581 (1955).