

Isomérisation de 2,3-époxy-pinanes fonctionnels en présence d'acides de Lewis

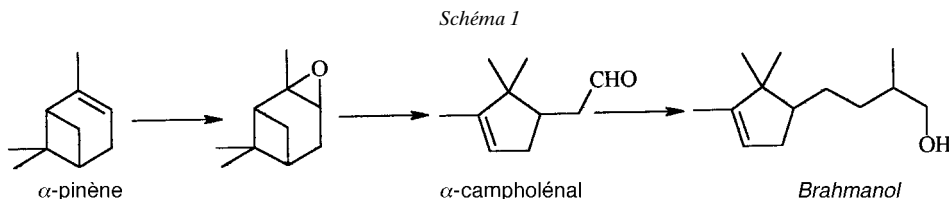
de Marianne Vialemaringe, Marie-Josèphe Bourgeois, Monique Campagnole et Evelyne Montaudon*

Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (LCSV), Institut du Pin, Université Bordeaux 1, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (tél.: 05 56 84 62 55; fax: 05 56 84 64 22; e-mail: e.montaudon@ipin-u-bordeaux.fr)

Isomerization of Functionalized 2,3-Epoxy-pinanes in the Presence of Lewis Acids

The functionalized 2,3-epoxy-pinanes **1b–i** were submitted to isomerization in the presence of ZnBr_2 at 110° (Table 1) or of $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ at different temperatures (Table 2), and their behavior was compared with that of the non-functionalized parent **1a** and with similar known transpositions. The produced campholenals **2**, pinocamphones **3**, and in some cases, fencholenals **4** were isolated and characterized. A mechanism involving a concerted oxirane ring opening is proposed (Scheme 4).

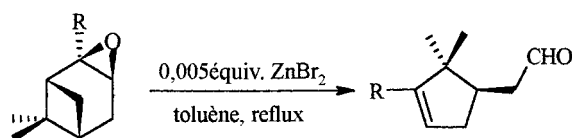
Introduction. – L'une des molécules-clés de l'industrie des parfums est l' α -campholénal. Cet aldéhyde très facilement accessible à partir de l' α -pinène [1], matière première abondante et peu onéreuse, est un précurseur de molécules possédant l'odeur du bois de santal. Soumis à une condensation aldolique suivie d'une réduction et parfois d'hydrogénation partielle, il conduit à des alcools primaires ou secondaires di- ou monoinsaturés variés; ces derniers sont d'excellents substitués des α - et β -santalols issus de l'essence du *Santalum album* d'Inde orientale, disponible en faible quantité et à des coûts très élevés. Ces molécules odorantes font l'objet de nombreux brevets de la part de grandes industries de la parfumerie: le *Brahmanol* [2] (*Dragoco*) représenté dans le schéma 1 est un exemple.



Dans toutes ces molécules, seule la partie polaire du campholénal varie, et les effets de ces variations sur les propriétés olfactives ont été très étudiés: des corrélations structure/odeur ont ainsi pu être établies [3]. En revanche, peu de données sont disponibles concernant les modifications de la partie lipophile et leurs conséquences. Seuls, *Chapuis* et *Brauchli* [4] ont présenté la synthèse d'analogues du campholénal préparés à partir d'époxydes pinaniques substitués sur l'atome C(10) (schéma 2).

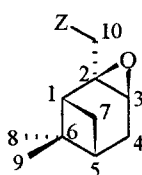
Nous avons récemment décrit la synthèse de 2,3-époxy-pinanes substitués en 10 par une chaîne fonctionnelle [5]. En présence de ZnBr_2 , ces époxydes devraient

Schéma 2



logiquement s'isomériser en campholénals portant un groupe fonctionnel sur le méthyle en 3 du cyclopentène: ces composés constituent autant de modèles supplémentaires pour l'étude des propriétés structure/odeur. Par ailleurs, si le choix d'un autre acide de *Lewis* et de conditions adaptées suit le même cours qu'avec le 2,3-époxy-pinane [6], il devrait être possible de synthétiser à partir de ces époxydes des pinocamphones substituées en 10, également inédites.

Cette publication décrit les résultats de nos travaux sur l'isomérisation en présence d'acides de *Lewis* des 2,3-époxy-pinanes **1**.

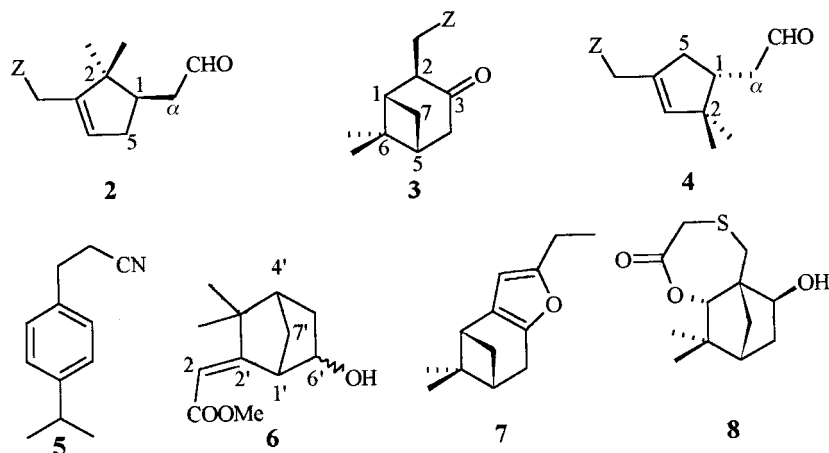


1a	Z = H
b	CH(Me)COEt
c	CH(Me)CO ₂ Me
d	CH ₂ CN
e	CO ₂ Me
f	COEt
g	SCH ₂ CO ₂ Me
h	SBu
i	SPh

Résultats et Commentaires. – *Isomérisations.* Les conditions opératoires pour les isomérisations des époxy-pinanes **1** ont été établies à partir des données de la littérature sur le 2,3-époxy-pinane (**1a**), ou de notre expérience. Les meilleures synthèses de campholénal mettent en jeu une quantité catalytique de ZnBr₂ au reflux du benzène (72–90%) [1][7][8] ou du toluène (75%) [4], ou de BF₃·Et₂O dans le toluène à 0° (66%) [6]. L'accès à la pinocamphone nécessite l'utilisation d'un excès de BF₃·Et₂O au reflux du benzène (66%) [6]. Dans toutes les conditions, le fencholénal n'est obtenu au mieux qu'à l'état de traces (< 3%) [6][8].

Ces conditions ont été reprises pour cette étude d'isomérisation des composés **1**, mais certains paramètres ont pu subir quelques modifications afin de favoriser l'un ou l'autre des produits de réaction. Dans les mélanges réactionnels, les campholénals **2**, pinocamphones **3**, et fencholénals **4** ont été particulièrement recherchés. D'autres produits, formés en quantité non négligeable, ont été isolés et identifiés: le nitrile **5** à partir de **1d**, l'hydroxyester **6** à partir de **1e**, le pinofurane **7** à partir de **1f** et la lactone tricyclique **8** à partir de **1g**.

Les *tab. 1* et *2* rassemblent les résultats des isomérisations en présence de ZnBr₂ et BF₃·Et₂O, respectivement; les données obtenues avec le 2,3-époxy-pinane (**1a**) [6] sont rappelées. Le bilan de ces réactions est loin d'être complet: la quantité de composés isolés représente 35–78% de l'époxyde mis en jeu avec ZnBr₂, 18–100% avec BF₃·Et₂O. Les fractions inconnues correspondent soit à des composés visibles en CPG mais trop peu abondants pour pouvoir être isolés et identifiés, soit à des résidus retenus sur les colonnes de CPG et irrécupérables à l'issue des séparations par chromatographie sur gel de silice, par exemple des oligomères des époxydes comme cela a déjà été

Tableau 1. Isomérisation des époxy-pinanes **1** en présence de ZnBr_2 à 110°a)

	Z	2		3		4		Autres	
		Prop. rel. [%] ^{b)}	Rdt. [%]	Prop. rel. [%] ^{b)}	Rdt. [%]	Prop. rel. [%] ^{b)}	Rdt. [%]	Prop. rel. [%] ^{b)}	Rdt. [%]
1a [6]	H	100	63	–	–	–	–	–	–
1b	CH(Me)COEt	68	50	32	24	–	–	–	–
1c	CH(Me)CO ₂ Me	67	37	33	18	–	–	–	–
1d	CH ₂ CN ^{c)}	60	23	–	–	–	–	5	40
1e	CO ₂ Me	100	35	–	–	–	–	–	–
1f	COEt	30	26	–	–	2	2	7	68
1g	SCH ₂ CO ₂ Me	43	35	43	33	14	10	–	–
1h	SBu	2	–	88	70	10	8	–	–
1i	SPh	15	8	74	38	11	5	–	–

^{a)} 0,025 équiv. de ZnBr_2 , 1 h, toluène; pour **1d**, 0,25 équiv.; pour **1f**, 10 min. ^{b)} Déterminées par dosage CPG ne prenant en compte que les produits identifiés et isolés. ^{c)} Présence d'autres isomères non identifiées.

observé après l'isomérisation du 2,10-époxy-pinane [9]. Nous effectuerons néanmoins des comparaisons avec le 2,3-époxy-pinane (**1a**) [6] et les époxy-pinanes décrits dans la littérature [4].

Comparaison avec le 2,3-époxy-pinane (1a) [6]. Les réactions des composés époxy **1b–i** ne sont pas aussi sélectives que celles du 2,3-époxy-pinane (**1a**). Dans la majorité des cas, plusieurs produits sont formés. Seul l'époxy ester **1e** peut donner un campholénal exempt des isomères **3e** et **4e** (tab. 1 et 2), et l'époxy sulfure **1h** donne une pinocamphone sans les aldéhydes correspondants (tab. 2).

Comme déjà observé avec **1a**, la composition des mélanges dépend étroitement du choix du catalyseur et de la température de réaction. La nature de la chaîne fonctionnelle Z est également un facteur important. Avec ZnBr_2 , la formation du campholénal **2** n'est plus exclusive (hormis à partir de **1e**). Elle reste cependant majoritaire lorsque Z ne contient pas d'atome de S (60–80%). Avec les époxy sulfures, **2** ne représente que 2–43% des mélanges. Avec $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ à 80° , la formation de la

Tableau 2. *Isomérisation des époxy-pinanes 1 en présence de BF₃·Et₂O^a*

Z	T [°]	2		3		4		Autres	
		Prop. rel. [%] ^c	Rdt. [%]	Prop. rel. [%] ^c	Rdt. [%]	Prop. rel. [%] ^c	Rdt. [%]	Prop. rel. [%] ^c	Rdt. [%]
1a [6]	H	–	–	78	66	–	–	22	–
		–50	73	66	15	10	3	–	9
1b	CHMeCOEt	80	11	2	89	16	–	–	–
1c	CHMeCO ₂ Me	80	30	14	70	32	–	–	–
1d ^d	CH ₂ CN	80	–	–	–	–	–	–	–
1e ^e	CO ₂ Me	80	33	20	–	–	–	6	67
	temp. amb.	100	67	–	–	–	–	–	28
1f ^f	COEt	80	55	32	24	16	21	13	–
1g ^g	SCH ₂ CO ₂ Me	80	1	–	80	80	–	–	8
	temp. amb.	10	–	–	32	25	34	26	20
	–50	–	–	6	–	42	28	42	25
1h	SBu	80	–	–	100	80	–	–	28
	temp. amb.	–	–	–	80	65	20	16	–
	–50	–	–	–	25	20	75	60	–
1i ^h	SPh	80	2	–	93	53	5	–	–
	temp. amb.	6	3	–	51	24	42	20	–
	–50	8	4	–	29	15	63	33	–

^a) 1,3 équiv. de BF₃·Et₂O; 15 min; benzène à 80° et temp. amb., toluène à –50°. ^b) Seules sont indiquées les températures (80°, temp. amb. et –50°) pour lesquelles des résultats significatifs et exploitables ont été obtenus. ^c) Déterminées par dosage CPG ne prenant en compte que les produits identifiés et isolés. ^d) Mélanges complexes inexploitable quelle que soit la temp. ^e) Evolution de **2e** vers **6** en cours de réaction. ^f) 0,06 équiv. de BF₃·Et₂O, 10 min. ^g) Evolution de **4g** vers **8** en cours de réaction. ^h) **1i** est particulièrement instable: non purifié, il se transforme spontanément en trois jours en **2i/3i/4i** 16 : 16 : 68.

pinocamphone **3** est toujours prépondérante (70–100%) sauf cas particuliers de l'époxy ester **1e** et de l'époxy cétone **1f**.

Le fait nouveau par rapport à **1a** est la formation de fencholénal **4** avec les deux acides de Lewis à partir de l'époxy cétone **1f** et des trois époxy sulfures. Si **4** est peu abondant avec ZnBr₂ (2–14%), il devient majoritaire lorsque les époxy sulfures sont opposés à BF₃·Et₂O à –50° (42–75%).

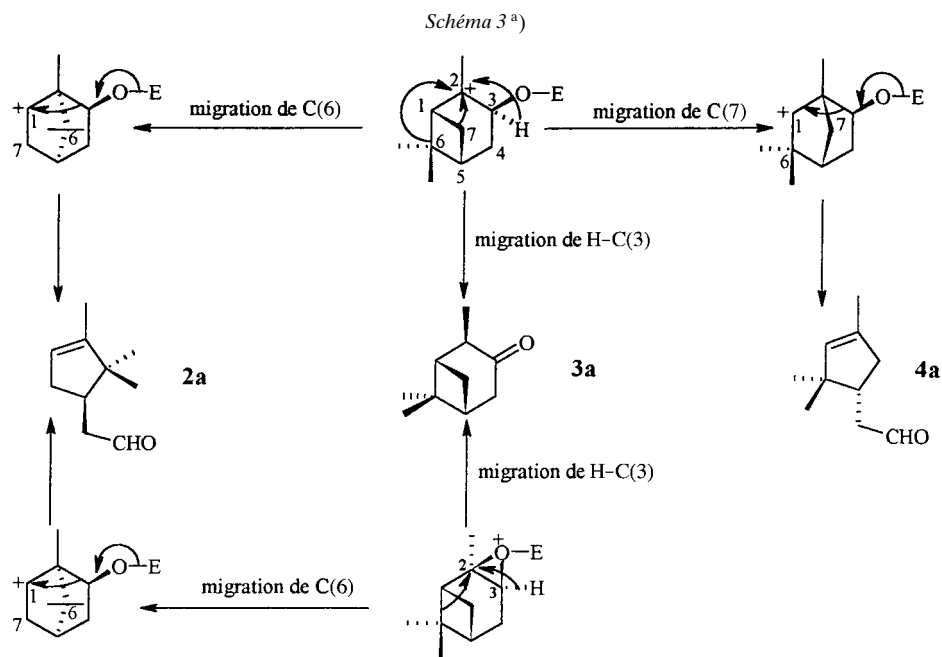
Les rendements sont généralement plus faibles qu'à partir du 2,3-époxy-pinane (**1a**): 23–67% pour les campholénals **2** et 24–80% pour les pinocamphones **3**. Pour les fencholénals **4**, ils varient de 13 à 60%.

Comparaison avec la littérature. Le seul travail de référence que nous avons relevé est dû à *Chapuis et Brauchli* [4]. Ces auteurs ont étudié la réaction avec ZnBr₂ d'époxy-pinanes substitués en 10 par les groupements Z = R, CH₂OH et dérivés (éthers, esters), OR, (CH₂)_nCO₂R (*n* = 1, 2), CH₂COMe et =CH₂. Dans la majorité des cas, seuls les campholénals **2** sont isolés. Des pinocamphones **3** sont obtenues pour Z = CH₂, CH₂COMe, Me et CH₂CH₂CO₂Me, avec les rendements respectifs de 53, 18, 6 et 6%. Pour Z = CH₂COMe, les proportions relatives de campholénal/pinocamphone sont alors 76 : 24, résultat comparable à celui que nous obtenons avec l'époxy cétone **1b** (Z = CHMeCOEt, 68 : 32). Par contre chez ces auteurs, la pinocamphone **3** n'est pas un produit de réaction de l'époxy ester (Z = CH₂CO₂Et) alors qu'elle se forme à partir de l'époxy ester homologue **1c** (Z = CHMeCO₂Me), dans le rapport campholénal/pinocamphone 67 : 33.

Les rendements de *Chapuis* et *Brauchli* en campholénal **2** (10–75%) sont en général meilleurs que les nôtres (23–67% avec ZnBr_2). Cependant les conditions sont un peu différentes: la mise en jeu de quantités d'époxy-pinane 10^3 fois plus faibles nous impose d'utiliser un excès de réactif par rapport à ces auteurs (cinq fois plus). Les comparaisons avec les époxy-pinanes de structure voisine révèlent un rendement en **2** de 35% pour $\text{Z} = \text{CH}_2\text{COMe}$ vs. 50% pour $\text{Z} = \text{CHMeCOEt}$ (v. **1b**) et de 67% pour $\text{Z} = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ vs. 37% pour $\text{Z} = \text{CHMeCO}_2\text{Me}$ (v. **1c**).

En ce qui concerne les fencholénals **4**, c'est, semble-t-il, la première fois que ce type de composé est réellement obtenu au cours de l'isomérisation d'un *cis*-2,3-époxy-pinane. Cette réaction présente un certain intérêt, si l'on sait que les rares synthèses du fencholénal publiées mettent en jeu une quantité stoechiométrique de sel d'argent [10].

Mécanismes de l'isomérisation. La question du mécanisme de l'isomérisation du 2,3-époxy-pinane (**1a**) par les acides de *Lewis* a été très longuement débattue sans pour autant être réglée; en 1994 encore, une nouvelle proposition apparaissait [11]. Les deux mécanismes les plus communément admis [8][12][13] reposent sur la coupure de la liaison C(2)–O affaiblie par la fixation du catalyseur. La migration du H–C(3) ou du C(6) (responsables de la formation de la pinocamphone **3a** ou du campholénal **2a**, respectivement) est consécutive à la formation du carbocation ou concomitante avec l'ouverture de l'oxirane. La migration du C(7) (conduisant au fencholénal **4a**) est peu ou pas observée pour des raisons électroniques dans le premier cas [14], stéréochimiques dans le second [15]. Ces différentes transpositions de *Wagner-Meerwein* sont représentées dans le schéma 3.



Si les deux hypothèses sont acceptables dans le cas du 2,3-époxy-pinane, il n'en est pas de même avec les époxy-pinanes substitués. Le mécanisme par carbocation reste envisageable; mais pourquoi les facteurs électroniques ont-ils une influence si différente selon que l'époxy-pinane possède ou non en particulier un atome de S (formation ou non de fencholénals **4**)? Le mécanisme concerté, quant à lui, ne peut en aucun cas être compatible avec la présence de fencholénals **4**.

Nous proposons une autre hypothèse qui permet d'expliquer de manière univoque l'ensemble de nos résultats et ceux de la littérature concernant le 2,3-époxy-pinane. Il s'agit d'un mécanisme concerté (*schéma 4*). L'ouverture de la liaison C(2)–O est toujours assistée, par la migration du C(6) dans le cas général, par l'atome de S suivie de la migration du C(7) en bonne position pour effectuer une S_Ni dans le second. Les deux ions pontés intermédiaires évoluent ensuite respectivement, soit vers le cation bornylique et le campholénal **2**, soit vers le cation fenchylique et le fencholénal **4**. Mais par analogie avec une proposition de *Salmon* et *Whittaker* concernant la méthanolyse des *cis*- et *trans*-4-nitrobenzoates de pinan-2-yle [14], on peut imaginer que ces deux ions de stabilités différentes s'équilibrent. Les proportions relatives de campholénal **2** et de fencholénal **4** observées à la fin de la réaction dépendent alors des vitesses relatives d'équilibration et d'évolution des ions pontés. Cette compétition est évidemment fonction des conditions opératoires.

L'absence ou le faible taux de pinocamphone **3** à partir des époxy-pinanes **1e** et **1f** pourrait s'expliquer par l'établissement d'une liaison hydrogène entre l'atome de O du carbonyle et l'atome de H en 3 dans un cycle à six chaînons, qui limiterait la possibilité de migration de cet atome de H.

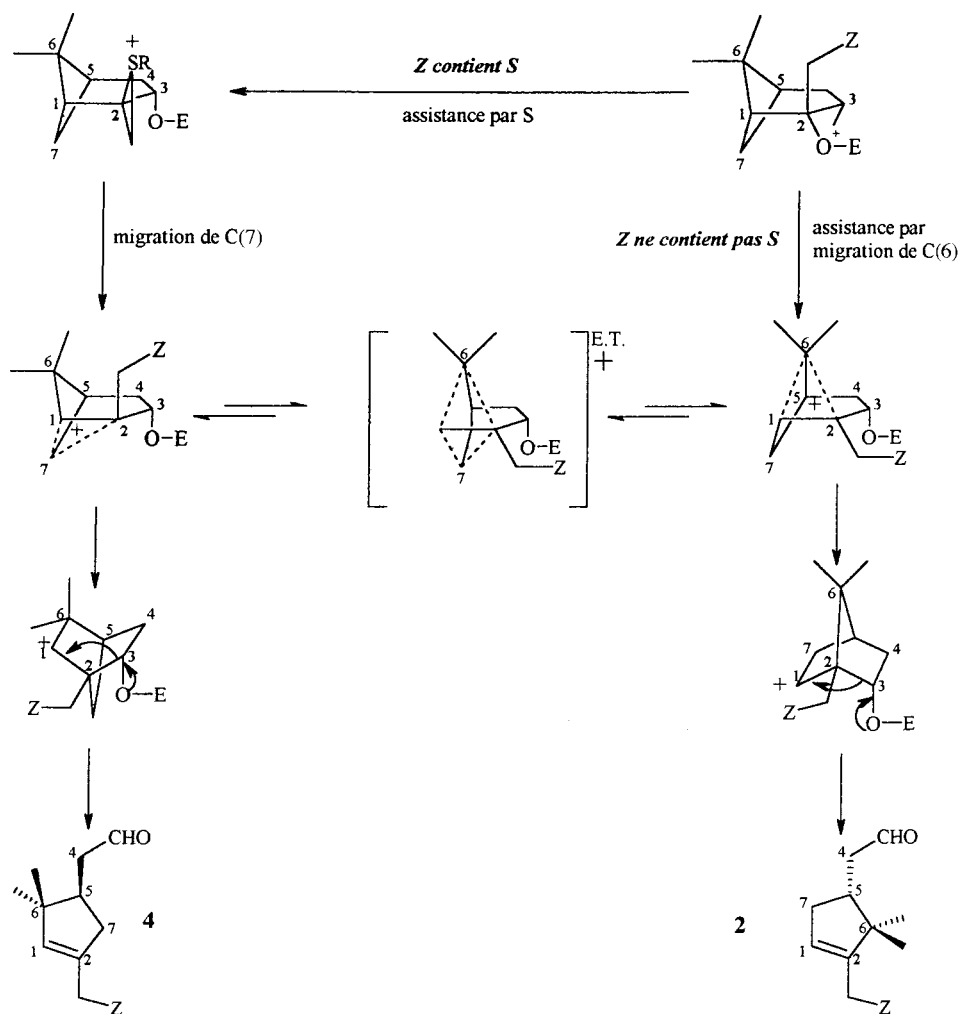
Formation des autres produits de réaction. L'obtention des composés autres que les campholénal **2**, pinocamphone **3** ou fencholénal **4**, isolés dans des proportions non négligeables, peut également être expliquée. Le nitrile **5** et le pinofurane **7** sont issus des époxy-pinanes **1d** et **1f** respectivement par des chemins réactionnels différents; l'hydroxy ester **6** et la lactone tricyclique **8** sont le résultat de l'évolution dans le milieu d'un des produits initialement formés à partir de l'époxy-pinane **1e** respectivement **1g**.

Ainsi, le 4-isopropylbenzènepropanenitrile (**5**) provient de l'aromatisation de l'ion *p*-menthénique issu de l'époxy-nitrile **1d**, de la même manière que le *p*-cymène obtenu à partir du 2,3-époxy-pinane [8][13][16].

Le méthanobenzofurane **7**, obtenu lorsque l'époxy cétone **1f** est opposée à $ZnBr_2$, est formé par ouverture du cycle oxirane par la fonction carbonyle, suivie de déshydratation (*schéma 5*). L'époxy cétone **1f** est en effet particulièrement fragile et se transforme spontanément en pinofurane en cours de synthèse, si celle-ci est réalisée à 110° [5].

L'hydroxy ester **6**, isolé dans le cas de l'époxy ester **1e**, résulte d'une évolution du campholénal **2e** lorsque l'on opère à 80° en présence d'un excès de $BF_3 \cdot Et_2O$. Le réactif peut libérer des ions fluorures dont l'un arracherait un atome de H allylique en α de la fonction ester et induirait la cyclisation (v. *schéma 5*). On peut s'affranchir de cette réaction secondaire en opérant à température ambiante.

La lactone tricyclique **8** est présente lorsque l'époxy sulfure **1g** est opposé à $BF_3 \cdot Et_2O$. Sa structure a été établie par RMN et diffraction aux rayons X [17]; c'est un produit d'évolution du fencholénal **4g**, comme le montre le suivi de la réaction par CPG. La fonction ester induirait une attaque intramoléculaire sur la liaison C=C du

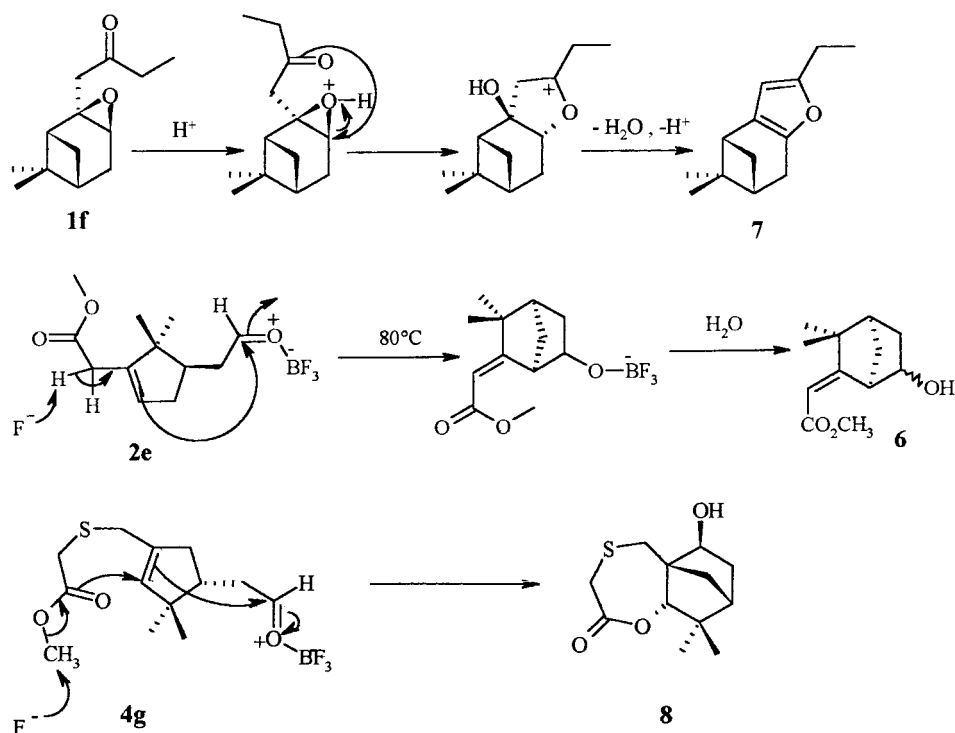
Schéma 4^{a)}

^{a)} La numérotation des ions intermédiaires est celle de l'époxy-pinane initial

fencholénal, entraînant une deuxième cyclisation (v. schéma 5). L'élimination consécutive ou concertée du groupe méthyle par un ion fluorure conduirait à **8**.

Conclusion. – Les 2,3-époxy-pinanes fonctionnels **1b–i** réagissent *vis-à-vis* des acides de Lewis de manière moins sélective que l'époxy-pinane **1a**. Le choix du réactif et de la température permet d'orienter la réaction vers la synthèse de campholénals fonctionnels **2** (ZnBr_2 , sauf cas des époxy sulfures), pinocamphones fonctionnelles **3** ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ à 80°), fencholénals fonctionnels **4** à partir des époxy sulfures ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ à -50°). Les rendements restent modérés (20–80%). C'est la première fois que les fencholénals **4** sont obtenus dans des proportions non négligeables.

Schéma 5



Le comportement particulier des époxy sulfures a permis de proposer un mécanisme général et non ambigu de l'isomérisation des époxy-pinanes par les acides de Lewis compatibles avec l'ensemble des résultats obtenus: il apparaît que l'ouverture du cycle oxirane est une réaction concertée.

Partie expérimentale

1. *Généralités*. La synthèse des époxy-pinanes précurseurs est déjà décrite [5]. CC = chromatographie sur colonne. Spectres de RMN-¹H et -¹³C: appareillage *Bruker AC250*; à 250 MHz pour ¹H et 62,9 MHz pour ¹³C; CDCl₃ comme solvant; δ en ppm par rapport à SiMe₄, J en Hz; les multiplicités des ¹³C ont été déterminées par la séquence DEPT-135 et les attributions par des expériences 2D (COSY ¹H/¹H et ¹H/¹³C), si nécessaire. Spectres de masse: haute résolution en ionisation électronique (IE; 70 eV); appareillage *Fisons (Autospec-EQ)*; m/z (int. rel. en %).

2. *Isomérisation par ZnBr₂*. Le réactif est utilisé à raison de 0,025 équiv. par rapport à l'époxy-pinane, sauf pour l'époxy nitrile **1d** (0,25 équiv.). Les réactions étant effectuées sur des quantités d'époxy-pinane inférieures à 1 g (la quantité de catalyseur requise est alors de l'ordre de quelques mg), on prépare préalablement dans une fiole jaugée une soln. de ZnBr₂ anh. dans le Et₂O sec dont on prélève la quantité désirée que l'on place dans le ballon. Ceci permet de contrôler de manière plus satisfaisante la quantité de catalyseur réellement mise en jeu. Dans un ballon (2 cols) sec sous Ar, on introduit 4 · 10⁻⁵ mol de ZnBr₂ dans le Et₂O sec, puis 1 ml de toluène sec. La soln. est portée à reflux, puis on additionne 1,65 mmol d'époxy-pinane dans 1 ml de toluène sec. L'agitation est maintenue jusqu'à disparition complète du substrat (contrôle par CPG). Le mélange est ensuite refroidi à temp. amb., hydrolysé par addition d'eau et d'une goutte de AcOH, puis extrait au Et₂O. Les lavages successifs suivants sont alors effectués: soln. sat. de NaHCO₃, H₂O, eau salée. La phase org. est séchée (Na₂SO₄) et

éaporée. Le résidu brut est ensuite chromatographié (gel de silice) afin d'isoler, quand cela est possible, les principaux produits d'isomérisation. Dans le cas contraire, les rendements sont calculés à partir des analyses de RMN et CPG des fractions enrichies ou des mélanges d'isomères.

3. *Isomérisation par BF₃·Et₂O*. Le réactif est utilisé soit en excès (1,3 équiv.) soit en quantité catalytique (0,06 équiv.). La nature du solvant ainsi que la concentration en substrat (mg/ml de soln.) dépendent de la temp. de la réaction: 80 et 25°, benzène, 1%; –50°, toluène, 2%. Dans un tricol sec sous Ar, on introduit l'époxy-pinane (1 équiv.) et la quantité désirée de solvant. On amène la soln. à la temp. souhaitée et on additionne à la seringue à travers un septum l'éthérate de trifluorure de bore. L'agitation est poursuivie jusqu'à disparition totale du substrat (contrôle par CPG). Le mélange est alors hydrolysé et l'agitation maintenue jusqu'à ce que la phase org. garde une coloration constante. La phase aq. est extraite au Et₂O. La phase org. combinée est lavée à neutralité, séchée (Na₂SO₄) et évaporée. Le résidu brut est traité comme précédemment.

4. *Campholénals 2* (v. tab. 3).

(*1R*)-2,2-Diméthyl-3-(2-méthyl-3-oxopentyl)cyclopent-3-ène-1-acétaldéhyde (**2b**): CC (éther de pétrole/Et₂O 94:6). RMN-¹H¹): 9,67 (*t*, *J* = 2,1, CHO); 5,15 (*m*, H–C(4)); 2,84–2,66 (*m*, CH(Me)); 2,56–1,76 (*m*, H–C(1), CH₂(5), CH₂(α), CH₂–C(3), MeCH₂CO); 1,05, 1,03 (*2d*, *J* = 7,1, CH(Me)); 1,0, 0,98 (*2t*, *J* = 7,3, MeCH₂CO); 0,95 (*s*, Me_{trans}), 0,77 (*s*, Me_{cis}). RMN-¹³C: v. tab. 3. SM-HR: 236,17773 (*M*⁺, C₁₅H₂₄O₂⁺; calc. 236,177630).

(*4R*)-α-Méthyl-5,5-diméthyl-4-(2-oxoéthyl)cyclopent-1-ène-1-propanoate de méthyle (**2c**): CC (éther de pétrole/Et₂O 93:7). RMN-¹H (2 diastéréoisomères)¹): 9,69, 9,68 (*2d*, *J* = 2,1, 1,8, CHO); 5,18 (*m*, H–C(4)); 3,56, 3,55 (*2d*, COOMe); 2,67–2,51 (*m*, CH(Me)); 2,49–2,07 (*m*, H–C(1), CH₂(5), CH₂(α)); 1,94–1,74 (*m*, CH₂–C(3)); 1,09, 1,07 (*2d*, *J* = 7, 6,7, CH(Me)); 0,90 (*s*, Me_{trans}); 0,69, 0,68 (*2s*, Me_{cis}). RMN-¹³C: v. tab. 3. SM-IE: 194 (43), 135 (30), 119 (11), 108 (12), 107 (100), 106 (19), 93 (14), 91 (18), 79 (11), 41 (17). SM-HR: 238,157471 (*M*⁺, C₁₄H₂₂O₃⁺; calc. 238,156895).

(*4R*)-5,5-Diméthyl-4-(2-oxoéthyl)cyclopent-1-ène-1-propanenitrile (**2d**): CC (éther de pétrole/Et₂O 90:10). RMN-¹H¹): 9,74 (*t*, *J* = 2,1, CHO); 5,32 (*m*, H–C(4)); 2,6–1,75 (*m*, H–C(1), CH₂(5), CH₂–C(3), CH₂(α), CH₂CN); 0,96 (*s*, Me_{trans}); 0,76 (*s*, Me_{cis}). RMN-¹³C: v. tab. 3. SM-IE: 176 (1), 147 (35), 107 (100), 93 (10), 91 (18), 79 (10), 41 (11). SM-HR: 176,107410 ([*M*–Me]⁺, C₁₁H₁₄NO⁺; calc. 176,107539).

(*4R*)-5,5-Diméthyl-4-(2-oxoéthyl)cyclopent-1-ène-1-acétate de méthyle (**2e**): CC (éther de pétrole/Et₂O 92:8). RMN-¹H¹): 9,74 (*dd*, *J* = 1,8, 2,4, CHO); 5,44 (*m*, H–C(4)); 3,63 (*s*, COOMe); 2,93 (*td*, *J* = 1,3, 2,5, CH₂–C(3)); 2,51–2,21 (*m*, H–C(1), CH₂(α), 1 H–C(5)); 1,89 (*qdd*, *J* = 8,3, 2,2, 15,5, 1 H–C(5)); 0,95 (*s*, Me_{trans}); 0,75 (*s*, Me_{cis}): RMN-¹³C: v. tab. 3. SM-IE: 210 (2), 166 (47), 135 (10), 108 (13), 107 (100), 106 (45), 105 (15), 93 (36), 92 (23), 91 (43), 79 (24), 77 (18), 67 (9), 53 (11), 41 (17). SM-HR: 210,125156 (*M*⁺, C₁₂H₁₈O₃⁺; calc. 210,125595).

(*1R*)-2,2-Diméthyl-3-(2-oxobutyl)cyclopent-3-ène-1-acétaldéhyde (**2f**): CC (éther de pétrole/Et₂O 92:8). RMN-¹H¹): 9,73 (*dd*, *J* = 1,8, 2,4, CHO); 5,32 (*m*, H–C(4)); 2,96 (*m*, CH₂–C(3)); 2,44 (*q*, *J* = 7,3, MeCH₂CO); 2,51–2,19 (*m*, H–C(1), CH₂(α), 1 H–C(5)); 1,86 (*qdd*, *J* = 8,5, 2,15, 15,6, 1 H–C(5)); 1,01 (*t*, *J* = 7,3, MeCH₂CO); 0,97 (*s*, Me_{trans}); 0,72 (*s*, Me_{cis}). RMN-¹³C: v. tab. 3. SM-IE: 208 (1), 165 (7), 164 (39), 109 (6), 108 (13), 107 (51), 93 (7), 92 (8), 91 (13), 79 (8), 77 (7), 67 (5), 58 (5), 57 (100), 55 (5), 53 (7), 41 (13), 39 (8), 29 (47), 27 (11); SM-HR: 208,146869 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₂⁺; calc. 208,146330).

{[(*4R*)-5,5-Diméthyl-4-(2-oxoéthyl)cyclopent-1-ényl]méthyl]thio}acétate de méthyle (**2g**): CC (éther de pétrole/Et₂O 90:10): en mélange avec **4g**. RMN-¹H (repéré par quelques signaux)¹): 9,77 (*t*, *J* = 2, CHO); 5,6 (*m*, H–C(4)); RMN-¹³C: v. tab. 3. SM-IE: 256 (23), 183 (11), 150 (29), 139 (28), 135 (13), 109 (16), 108 (13), 107 (100), 106 (41), 105 (17), 93 (24), 91 (35), 79 (23), 77 (14), 67 (10), 53 (11), 45 (13), 41 (22), 39 (11), 29 (11). SM-HR: 256,111760 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₃S⁺; calc. 256,113317).

(*1R*)-3-[(*Butylthio*]méthyl]-2,2-diméthylcyclopent-3-ène-1-acétaldéhyde (**2h**): Obtenu en mélange avec **3h** et **4h**, repéré par des signaux RMN¹): H–C(4) à 5,48 et C(4) à 125,0. SM-IE: 240 (5), 150 (42), 109 (19), 108 (16), 107 (100), 106 (28), 105 (10), 93 (19), 91 (26), 79 (19), 77 (10), 55 (12), 41 (25), 29 (17), 27 (10). SM-HR: 240,155259 (*M*⁺, C₁₄H₂₄OS⁺; calc. 240,154787).

(*1R*)-2,2-Diméthyl-3-[(*phénylthio*]méthyl]cyclopent-3-ène-1-acétaldéhyde (**2i**): CC (éther de pétrole/Et₂O 95:5): en mélange avec **3i**. RMN-¹H¹): 9,72 (*t*, *J* = 1,8, CHO); 7,12–7,05 (*m*, 5 H); 5,45 (*m*, H–C(4)); 3,45 (*s*, CH₂–C(3)); 2,57–2,15, 1,90–1,79 (*2m*, H–C(1), CH₂(5), CH₂(α)); 1,03 (*s*, Me_{trans}); 0,82 (*s*, Me_{cis}). SM-IE: 260 (15), 151 (16), 150 (18), 123 (11), 110 (19), 109 (61), 108 (11), 107 (100), 106 (20), 93 (10), 91 (28), 81 (11), 79 (20), 77 (12), 65 (11), 41 (14). SM-HR: 260,125343 (*M*⁺, C₁₆H₂₀OS⁺; calc. 260,123487).

¹) V. tab. 3 pour le repérage des protons et des atomes de C.

Tableau 3. Spectres RMN-¹³C des campholénals **2**^{a)}

	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	CH ₂ (a)	CHO	Me _{cis}	Me _{trans}	CH ₂ -C(3)	Autres C
2b (2 diastéréo- isomères)	CH(Me)COCH ₂ Me 44,8 47,4 47,3	47,4 47,3	149,8, 149,6	121,3, 121,2	35,97, 35,92	45,2	202,6	20,30, 20,25	25,6	30,5, 30,3	214,71, 214,67 (C=O); 44,2, 44,0 (CH(Me)); 34,5, 34,3 (MeCH ₂ CO); 17,5, 17,1 (CH(Me)); 7,73, 7,68 (MeCH ₂ CO)
2c (2 diastéréo- isomères)	CH(Me)COOMe 44,4 44,0	47,3	149,6, 149,3	121,3, 121,2	35,6	44,79, 44,76	202,7	20,3, 20,2	25,6, 25,5	31,0, 30,9	176,9 (COOMe); 51,55, 51,45 (COOMe); 37,64, 37,59 (CH(Me)); 17,9, 17,5 (CH(Me))
2d	CH ₂ CN 44,1	47,3	148,5	122,1	35,6	44,6	202,5	20,4	25,6	23,0	119,6 (CH ₂ CN); 15,7 (CH ₂ CN)
2e	COOMe 43,9	47,4	144,3	125,0	35,7	44,8	202,6	20,3	25,5	33,3	172,3 (COOMe); 51,8 (COOMe)
2f	COCH ₂ Me 43,9	47,5	145,0	125,4	35,8 ou 35,1	44,8	202,5	20,4	25,6	35,1 ou 35,8	209,7 (C=O); 41,6 (MeCH ₂ CO); 7,9 (MeCH ₂ CO)
2g	SCH ₂ COOMe 41,2	46,4	146,0	127,0	35,9	44,7	202,9	20,2	26,7	33,3	52,0 (COOMe); 33,3 (SCH ₂ COO)
2h	SCH ₂ CH ₂ CH ₂ Me 44,6	47,4	146,5	125,0 125,8 ou 126,0	35,6	44,8	202,5	20,7	25,8	31,2	137,0 (C _{ipso}); 128,8 (C _o , C _m); 126,0 ou 125,8 (C _p)
2i	SPh										

^{a)} Par souci d'homogénéité, les atomes de C du cycle sont toujours numérotés de la même manière (v. formule **2**). Les noms systématiques sont donnés dans la partie expérimentale. ^{b)} *cis/trans* par rapport à CH₂CHO.

Tableau 4. Spectres RMN-¹³C des pinocampphones **3**^{a)}

Z	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	Me _{dis} ^{b)}	Me _{trans} ^{b)}	CH ₂ -C(2)	Autres C
3b	CH(Me)COCH ₂ Me 43,5	49,4	215,0 ou 214,8	44,6	38,0	39,3	29,2	26,4	19,9	32,8	214,8 ou 215,0 (C=O); 42,5 (CH(Me)); 34,3 (MeCH ₂ CO); 17,0 (CH(Me)); 7,7 (MeCH ₂ CO)
3c (2 diastéréo- isomères) ^{c)}	CH(Me)COOMe 41,94, 41,91	49,7, 49,6	214,3, 213,3	44,5 44,5	38,02, 37,98	39,3 39,3	29,2 29,2	26,5 26,5	19,9, 19,9	33,5, 33,7	177,0 (COOMe); 51,6 (COOMe); 37,4 (CH(Me)); 17,2 (CH(Me)) 176,6 (COOMe); 51,5 (COOMe); 37,0 (CH(Me)); 17,8 (CH(Me))
3f	COCH ₂ Me 42,3	47,9	213,9	44,2	38,1	39,4	29,1	26,2	19,8	42,1	209,4 (C=O); 36,3 (MeCH ₂ CO); 7,7 (MeCH ₂ CO)
3g	SCH ₂ COOMe 40,8	51,6	212,1	44,3	37,9	39,2	29,1	26,3	19,8	32,9 ou 34,2	170,9 (COOMe); 52,4 (COOMe); 34,2 ou 32,9 (SCH ₂ COO)
3h	SCH ₂ CH ₂ CH ₂ Me 39,6	51,0	211,9	43,4	36,9	38,2	30,6	25,3	18,9	31,4 ou 31,1	31,1 ou 31,4 (MeCH ₂ CH ₂ CH ₂); 28,1 (MeCH ₂ CH ₂ CH ₂); 21,0 (MeCH ₂ CH ₂ CH ₂); 12,7 (MeCH ₂ CH ₂ CH ₂)
3i	SPh 40,6	51,4	213,0	44,4	37,9	39,5	29,3	26,4	19,9	33,3	129,3, 128,9 (C _o , C _m); 126,0 (C _p)

^{a)} Pour la numérotation des atomes de C du squelette pinanique, v. la formule **3**. ^{b)} *cis/trans* par rapport à la chaîne CH₂Z. ^{c)} Les valeurs du second diastéréoisomère sont données en italiques.

5. *Pinacamphones 3* (v. tab. 4). (1*S*,2*R*,5*R*)-6,6-Diméthyl-2-(2-méthyl-3-oxopentyl)bicyclo[3.1.1]heptan-3-one (**3b**): CC (éther de pétrole/Et₂O 94:6) RMN-¹H²): 2,76 (*q*, *J* = 7, CH(Me)); 2,58–1,92 (*m*, H–C(2), CH₂(4), H–C(5), H_{syn}–C(7), CH₂(2), MeCH₂CO); 1,68 (*t*, *J* = 6,2, H–C(1)); 1,33 (*s*, Me_{cis}); 1,14 (*d*, *J* = 11, H_{anti}–C(7)); 1,05 (*t*, *J* = 7, MeCH₂CO); 1,05 (*d*, *J* = 6,9, CH(Me)); 0,86 (*s*, Me_{trans}). RMN-¹³C: v. tab. 4. SM-HR 236,178028 (*M*⁺, C₁₅H₂₂O₂⁺; calc. 236,177630).

(1*S*,2*R*,5*R*)-*α*,6,6-Triméthyl-3-oxobicyclo[3.1.1]heptane-2-propanoate de méthyle (**3c**): CC (éther de pétrole/Et₂O 93:7). RMN-¹H (2 diastéréoisomères)²): 3,60 (*s*, COOMe); 2,65–1,57 (*m*, H–C(1), H–C(2), CH₂(4), H–C(5), H_{syn}–C(7), CH₂–C(2), CH(Me)); 1,29, 1,28 (2*s*, Me_{cis}); 1,17 (*d*, *J* = 11, H_{anti}–C(7)); 1,13, 1,09 (2*d*, *J* = 7, CH(Me)); 0,82, 0,74 (2*s*, Me_{trans}). RMN-¹³C: v. tab. 4. SM-IE: 238 (13), 207 (13), 170 (11), 169 (100), 163 (12), 151 (12), 141 (45), 137 (12), 110 (10), 109 (94), 108 (13), 107 (10), 95 (22), 93 (11), 88 (14), 85 (30), 81 (54), 79 (12), 69 (67), 68 (11), 67 (25), 59 (13), 55 (22), 53 (14), 43 (13), 41 (63), 39 (17), 27 (11). SM-HR: 238,157135 (*M*⁺, C₁₄H₂₂O₃⁺; calc. 238,156895).

(1*S*,2*R*,5*R*)-6,6-Diméthyl-2-(2-oxobutyl)bicyclo[3.1.1]heptan-3-one (**3f**): CC (éther de pétrole/Et₂O 92:8). RMN-¹H²): 3,20 (*m*, H–C(2)); 2,89 (*dd*, *J* = 17,4, 4, 1 H, CH₂–C(2)); 2,65 (*td*, *J* = 2,6, 17,4, 1 H, CH₂–C(2)); 2,53–2,27 (*m*, CH₂(4), H_{syn}–C(7), MeCH₂CO); 2,15–2,06 (*m*, H–C(5)); 1,94 (*td*, *J* = 6,9, 1,7, H–C(1)); 1,30 (*s*, Me_{cis}); 1,03 (*t*, *J* = 7,3, MeCH₂CO; *m* H_{anti}–C(7)); 0,94 (*s*, Me_{trans}). RMN-¹³C: v. tab. 4. SM-IE: 208 (8), 164 (23), 151 (5), 139 (40), 111 (6), 109 (7), 95 (5), 93 (7), 81 (8), 69 (36), 67 (9), 58 (5), 57 (100), 55 (8), 53 (7), 43 (7), 41 (31), 39 (12), 29 (37), 27 (13). SM-HR: 208,145818 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₂⁺; calc. 208,146330).

{[(1*S*,2*R*,5*R*)-6,6-Diméthyl-3-oxobicyclo[3.1.1]hept-2-yl]méthyl]thio]acétate de méthyle (**3g**): CC (éther de pétrole/Et₂O 90:10). RMN-¹H²): 3,66 (*s*, COOMe); 3,17 (*d*, *J* = 6,1, SCH₂COO); 3,10 (*dd*, *J* = 12,5, 3,4, 1 H, CH₂–C(2)); 2,67–2,31 (*m*, H–C(2), CH₂(4), H_{syn}–C(7), 1 H, CH₂–C(2)); 2,25 (*td*, *J* = 6,2, 2,1, H–C(1)); 2,14–2,02 (*m*, H–C(5)); 1,29 (*s*, Me_{cis}); 1,07 (*d*, *J* = 10,9, H_{anti}–C(7)); 0,83 (*s*, Me_{trans}). RMN-¹³C: v. tab. 4. SM-IE: 256 (27), 224 (12), 187 (16), 159 (24), 151 (46), 150 (24), 137 (11), 127 (10), 109 (12), 108 (17), 107 (22), 99 (31), 96 (22), 95 (15), 93 (19), 91 (17), 85 (12), 82 (85), 81 (100), 79 (25), 77 (13), 69 (68), 67 (32), 65 (12), 55 (26), 54 (11), 53 (31), 45 (29), 43 (26), 41 (80), 39 (27), 29 (12), 27 (19). SM-HR: 256,111559 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₃S⁺; calc. 256,113317).

(1*S*,2*R*,5*R*)-2-[(Butylthio)méthyl]-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.1]heptan-3-one (**3h**): CC (éther de pétrole/Et₂O 96:4). RMN-¹H²): 2,99 (*dd*, *J* = 12,7, 3,3, H–C(2)); 2,63–2,25 (*m*, H–C(1), CH₂(4), H_{syn}–C(7), CH₂–C(2), MeCH₂CH₂CH₂); 2,05 (*m*, H–C(5)); 1,61–1,34 (*m*, MeCH₂CH₂CH₂); 1,29 (*s*, Me_{cis}); 1,07 (*d*, *J* = 10,9, H_{anti}–C(7)); 0,84 (*t*, *J* = 7,2, MeCH₂CH₂CH₂); 0,83 (*s*, Me_{trans}). RMN-¹³C: v. tab. 4. SM-IE: 241 (11), 240 (74), 183 (13), 171 (41), 151 (22), 150 (17), 143 (58), 137 (17), 135 (11), 109 (18), 108 (24), 107 (20), 103 (20), 95 (18), 93 (18), 91 (12), 90 (11), 87 (18), 82 (45), 81 (70), 79 (26), 77 (12), 69 (57), 67 (28), 61 (72), 57 (27), 56 (22), 55 (45), 53 (37), 47 (11), 45 (10), 43 (19), 41 (100), 39 (30), 29 (41), 27 (29). SM-HR: 240,155769 (*M*⁺, C₁₄H₂₄OS⁺; calc. 240,154787).

(1*S*,2*R*,5*R*)-6,6-Diméthyl-2-[phénylthio)méthyl]bicyclo[3.1.1]heptan-3-one (**3i**): CC (éther de pétrole/Et₂O 95:5). RMN-¹H²): 7,28–7,18 (*m*, 5 H arom.); 3,5 (*d*, *J* = 10, H–C(2)); 2,77–2,24 (*m*, H–C(1), CH₂(4), H_{syn}–C(7), CH₂–C(2)); 2,15–2,05 (*m*, H–C(5)); 1,23 (*s*, Me_{cis}); 1,07 (*d*, *J* = 10,6, H_{anti}–C(7)); 0,63 (*s*, Me_{trans}). RMN-¹³C: v. tab. 4. SM-IE: 261 (18), 260 (100), 191 (25), 179 (11), 163 (49), 151 (18), 137 (16), 135 (25), 130 (12), 124 (17), 123 (85), 110 (63), 109 (46), 108 (21), 107 (19), 97 (12), 96 (16), 95 (15), 93 (15), 91 (24), 82 (32), 81 (84), 79 (29), 77 (26), 69 (91), 67 (33), 66 (17), 65 (23), 55 (37), 53 (38), 51 (16), 44 (23), 43 (19), 41 (79), 39 (31), 29 (11), 28 (13), 27 (20). SM-HR: 260,123421 (*M*⁺, C₁₆H₂₀OS⁺; calc. 260,123487).

6. *Fencholénals 4* (v. tab. 5).

(1*R*)-2,2-Diméthyl-4-(2-oxobutyl)cyclopent-3-ène-1-acétaldéhyde (**4f**): CC (éther de pétrole/Et₂O 92:8). RMN-¹H³): 9,72 (*t*, *J* = 2,4, CHO); 5,22 (*m*, H–C(3)); 3,05 (*m*, CH₂–C(4)); 2,51–2,19 (*m*, CH₂(5), CH₂(*α*), MeCH₂CO); 2,0 (*m*, H–C(1)); 1,03 (*s*, Me_{trans}); 1,0 (*t*, *J* = 7,6, MeCH₂CO); 0,82 (*s*, Me_{cis}). RMN-¹³C: v. tab. 5. SM-IE: 208 (3), 165 (7), 164 (34), 137 (5), 109 (6), 108 (17), 107 (61), 93 (16), 92 (5), 91 (13), 79 (8), 77 (7), 58 (5), 57 (100), 55 (5), 53 (6), 41 (13), 39 (9), 29 (46), 27 (9). SM-HR: 208,145682 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₂⁺; calc. 208,146330).

{[(4*R*)-3,3-Diméthyl-4-(2-oxoéthyl)cyclopent-1-ényl]méthyl]thio]acétate de méthyle (**4g**): CC (éther de pétrole/Et₂O 90:10). RMN-¹H³): 9,78 (*t*, *J* = 2, CHO); 5,44 (*s* élargi, H–C(3)); 3,73 (*s*, COOMe); 3,25 (*s*, CH₂–C(4) ou SCH₂COO); 3,13 (*s*, SCH₂COO ou CH₂–C(4)); 2,62–2,29 (*m*, CH₂(5), CH₂(*α*)); 2,16–2,08 (*m*, H–C(1)); 1,08 (*s*, Me_{trans}); 0,87 (*s*, Me_{cis}). RMN-¹³C: v. tab. 5. SM-IE: 256 (14), 212 (68), 197 (16), 165 (11),

²) V. tab. 4 pour le repérage des protons et des atomes de C.

³) V. tab. 5 pour le repérage des protons et des atomes de C.

Tableau 5. Spectres RMN-¹³C des fencholénals **4**^a)

Z	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	CH ₂ (α)	CHO	Me _{cis} ^{b)}	Me _{trans} ^{b)}	CH ₂ -C(4)	Autres C
4f COCH ₂ Me	43,3	46,2	139,2	133,7	35,7 ou 35,3	45,0	202,5	22,1	27,6	35,3 ou 35,7	208,9 (C=O); 40,5 (MeCH ₂ CO); 7,7 (MeCH ₂ CO)
4g SCH ₂ - COOMe	43,3	46,5	140,2	135,2	38,8	44,9	202,5	22,4	27,8	31,9 ou 32,6	170,9 (COOMe); 52,4 (COOMe); 32,6 ou 31,9 (SCH ₂ COO)
4h SCH ₂ - CH ₂ CH ₂ Me	43,3	46,3	138,6	136,7	38,9	44,9	202,6	22,4	27,8	32,2	31,3 et 30,7 (MeCH ₂ CH ₂ CH ₂); 22,0 (MeCH ₂ CH ₂ CH ₂); 13,7 (MeCH ₂ CH ₂ CH ₂)
4i SPh	43,3	46,2	139,4	135,8	39,1	44,9	202,6	22,1	27,6	35,2	136,1 (C _{ipso}); 130,4 (C _o); 128,7 (C _m); 126,3 (C _p)

^a) Par souci d'homogénéité, les atomes de C du cycle sont toujours numérotés de la même manière (v. formule **4**). Les noms systématiques sont donnés dans la *partie expér.* ^b) *cis/trans* par rapport à CH₂CHO.

150 (12), 139 (37), 135 (34), 121 (11), 109 (14), 108 (18), 107 (100), 106 (37), 105 (17), 93 (29), 91 (38), 81 (10), 79 (25), 77 (18), 55 (10), 53 (11), 45 (15), 43 (11), 41 (26), 39 (14), 29 (12); SM-HR: 256,112820 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₃S⁺; calc. 256,113317).

(*IR*)-4-[*(Butylthio)méthyl*]-2,2-diméthylcyclopent-3-ène-1-acétaldéhyde (**4h**): Obtenu en mélange avec **3h**. RMN-¹H³): 9,8 (*t*, *J* = 2,1, CHO); 5,29 (*m*, H-C(3)); 3,1 (*s*, CH₂-C(4)); 2,60–2,12 (*m*, H-C(1), CH₂(5), CH₂(α)); 1,56–1,24 (*m*, MeCH₂CH₂CH₂); 1,05 (*s*, Me_{trans}); 0,84 (*t*, *J* = 7,3, MeCH₂CH₂CH₂); 0,82 (*s*, Me_{cis}). RMN-¹³C: v. *tab.* 5. SM-IE: 240 (21), 197 (12), 196 (17), 181 (22), 151 (12), 150 (26), 135 (22), 122 (14), 121 (11), 109 (23), 108 (39), 107 (100), 106 (17), 105 (13), 93 (31), 91 (31), 81 (10), 79 (23), 77 (15), 55 (14), 41 (28), 39 (11), 29 (18); SM-HR: 240,155506 (*M*⁺, C₁₄H₂₄OS⁺; calc. 240,154787).

(*IR*)-2,2-Diméthyl-4-[*(phénylthio)méthyl*]cyclopent-3-ène-1-acétaldéhyde (**4i**): CC (éther de pétrole/Et₂O 95 : 5). RMN-¹H³): 9,70 (*t*, *J* = 1,8, CHO); 7,12–7,05 (*m*, 5 H arom.); 5,20 (*m*, H-C(3)); 3,5, 3,4 (*AB*, *J*_{AB} = 14,4, CH₂-C(4)); 2,57–2,15, 2,10–1,95 (*2m*, H-C(1), CH₂(5), CH₂(α)); 0,88 (*s*, Me_{trans}); 0,75 (*s*, Me_{cis}). RMN-¹³C: v. *tab.* 5. SM-IE: 260 (14), 151 (25), 109 (38), 108 (13), 107 (100), 93 (10), 91 (25), 81 (11), 79 (20), 77 (13), 65 (11), 41 (17), 39 (10); SM-HR: 260,123894 (*M*⁺, C₁₆H₂₀OS⁺; calc. 260,123487).

7. *Autres produits de réaction.* (4*R*,6*R*)-2-éthyl-4,5,6,7-tétrahydro-5,5-diméthyl-4,6-méthanobenzofurane (**7**) est décrit dans [5]; le (5*aR*,6*S*,8*R*,9*aS*)-7,8,9,9*a*-tétrahydro-6-hydroxy-9,9-diméthyl-6*H*-5*a*,8-méthano-5*H*-1,4-benzoxathiépin-2(3*H*)-one (**8**) dans [17].

4-Isopropylbenzènepropanenitrile (**5**). CC (éther de pétrole). RMN-¹H: 7,2–7,12 (*m*, 4 H arom.); 2,91 (*t*, *J* = 7,3, 2 H-C(3)); 2,88 (*sept.*, *J* = 6,7, Me₂CH); 2,58 (*t*, *J* = 7,3, 2 H-C(2)). RMN-¹³C: 147,9 (C_p); 135,4 (C_{ipso}); 128,2 (C_m), 126,9 (C_o); 33,8 (Me₂CH); 31,2 (C(3)); 24,0 (Me₂CH); 19,4 (C(2)). SM-HR: 173,121117 (*M*⁺, C₁₂H₁₅N⁺; calc. 173,120450).

(6-Hydroxy-3,3-diméthylbicyclo[2.2.1]hept-2-ylidène)acétate de méthyle (**6**): CC (éther de pétrole/Et₂O 84 : 16). IR (cm⁻¹): 3503,9 (OH, large), 1710,0 (C=O); 1660,5 (C=C). RMN-¹H: 5,82 (*s*, H-C(2)); 4,43 (*ddd*, *J*(5',6') = 9,8, 3,4, *J*(1',6') = 4,6, H-C(6')); 3,92 (*d*, *J*(1', 6') = 4,6, H-C(1')); 3,71 (*s*, MeO); 2,5 (*s*, OH); 1,91 (*m*, H-C(4')); 1,85 (*m*, 1 H-C(5')); 1,79 (*td*, *J* = 1,9, 10,7, 3,8, 1 H-C(7')); 1,46 (*dd*, *J* = 13,6, *J*(5',6') = 3,4, 1 H-C(5')); 1,45 (*d*, *J* = 10,8, 1 H-C(7')); 1,17, 1,14 (2*s*, Me₂C(3')). RMN-¹³C: 174,2 (C(2')); 169,2 (C(1)); 112,8 (C(2)); 72,3 (C(6')); 51,5 (MeO); 51,3 (C(1')); 47,6 (C(4')); 45,3 (C(3')); 36,8 (C(7')); 33,1 (C(5')); 28,9 (1 Me-C(3')); 24,7 (1 Me-C(3')). SM-IE: 210 (29), 178 (48), 167 (100), 166 (71), 153 (30), 151 (27), 135 (90), 134 (81), 123 (42), 107 (94), 91 (69), 79 (34), 55 (22), 41 (48). SM-HR: 210,125796 (*M*⁺, C₁₂H₁₈O₃⁺; calc. 210,125595).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Arbuzow, *Chem. Ber.* **1935**, 68, 1430.
 [2] E. Klein, E. J. Brunke (*Dragoco Gerbeding & Co. GmbH.*) (*CA*: **1980**, 93, P137899q). Ger. Appl. 2,827,957, 26 janvier, 1978.

- [3] E. J. Brunke, E. Klein, dans 'Essential Oils', Eds. B. D. Mookherjee et C. J. Mussinan, Allured Publishing, Wheaton, USA, 1981, p. 83; R. E. Naipawer, K. L. Pzycki, G. W. Shaffer, R. E. Erickson, *ibid.*, p. 105.
- [4] C. Chapuis, R. Brauchli, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1527.
- [5] M. Vialemaringe, M. J. Bourgeois, M. Campagnole, E. Montaudon, *Synthesis* **1999**, *9*, 1607.
- [6] M. Vialemaringe, M. J. Bourgeois, M. Campagnole, E. Montaudon, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. IIc* **1999**, *2*, 449.
- [7] J. B. Lewis, G. W. Hedrik, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4271.
- [8] J. Kaminska, M. A. Shurgler, A. J. Hoefnagel, H. Van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 432.
- [9] E. R. Ruckel, R. T. Wojcik, H. G. Arlt, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1976**, *A10*, 1371.
- [10] K. Schulze, H. Uhlig, *Monatsh. Chem.* **1989**, *120*, 547.
- [11] J. Car, J. Dosanjh, A. P. Millar, D. Whittaker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1419.
- [12] L. C. King, H. Farber, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 326.
- [13] M. P. Hartshorn, D. N. Kirk, A. F. A. Wallis, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5294.
- [14] J. R. Salmon, D. Whittaker, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1249.
- [15] N. A. Abraham, M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 1450.
- [16] J. M. Coxon, E. Dansted, M. P. Hartshorn, K. E. Richards, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 330.
- [17] M. Vialemaringe, I. Pianet, B. Barbe, C. Courseille, M. J. Bourgeois, E. Montaudon, *Magn. Reson. Chem.*, soumis.

Reçu le 1 Novembre 1999