

## Obtention de précurseurs ou d'isomères de phéromones de guêpe

Louis Cottier, Gil Mabilon et Gérard Descotes\*

Laboratoire de Chimie Organique II, ERA CNRS 689, ESCIL, Université Claude Bernard Lyon I,  
69622 Villeurbanne, France

Reçu le 25 octobre 1981

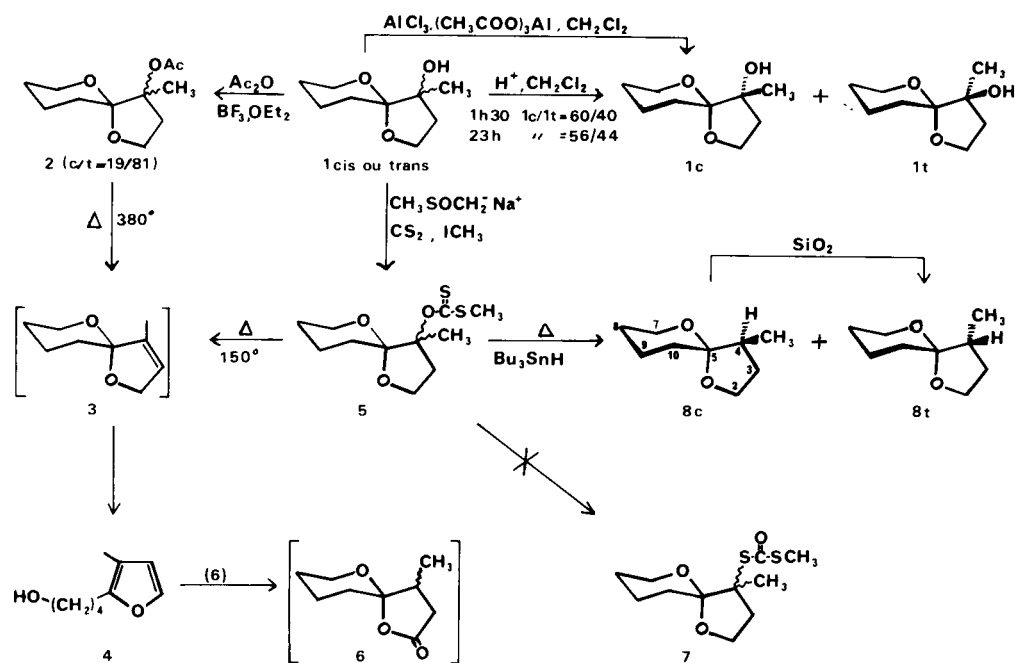
Le mélange des stéréoisomères des dioxaspirannols **1** obtenu par photolyse de l'(oxo-3 *n*-butyloxy)-2 tétrahydropyranne, peut être enrichi par des méthodes chimiques en isomère *cis* (chlorure d'aluminium/acétate d'aluminium) ou *trans* (anhydride acétique puis hydrolyse). La thermolyse des acétates **2** ou des xanthates **5** conduit à un composé furannique **4**, précurseur éventuel d'une dioxaspirolactone. La réduction des xanthates **5** donne les méthyl-4 dioxaspirodécans **8**, isomères de position d'une phéromone de guêpe.

*J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 963 (1983).

La photolyse de l'(oxo-3 *n*-butyloxy)-2 tétrahydropyranne selon la réaction de Norrish II conduit à la formation d'alcools dioxaspiranniques (**1**). Cette photocyclisation permet de créer deux carbones asymétriques au niveau du cycle tétrahydrofurannique. Si la formation de la liaison acétalique peut être stéréospécifique et conduire en série glucosidique à une jonction de type  $\beta$  en partant des (oxo-3 *n*-butyl)- $\beta$ -D-glucopyranosides (**2,3**), la création du carbone carbinolique n'est pas stéréosélective et conduit en conséquence au mélange des diastéréoisomères *cis* et *trans* au niveau du cycle tétrahydrofurannique. L'obtention préférentielle de l'un ou de l'autre de ces diastéréoisomères **1** fait l'objet d'une partie de cette étude en vue d'aborder la synthèse ultérieure de précurseurs ou d'isomères de phéromones à motif dioxaspirannique (4,5,6).

Le pourcentage du mélange des alcools dioxaspiranni-

ques isomères **1** obtenu par photolyse (**1c/1t** = 30/70) peut être enrichi en isomère **1c** par action de l'acide camphorsulfonique. En effet, le traitement acide de chacun des isomères pur **1c** ou **1t** provoque leur isomérisation pour conduire au même mélange thermodynamique selon un mécanisme vraisemblablement similaire à celui de l'isomérisation des isosapogénines (**7**) faisant appel à l'ouverture du cycle tétrahydropyrannique. Après une durée de chauffage d'une heure et demie, on obtient un mélange plus riche en isomère **1c** (**1c/1t** = 60/40) voisin de l'équilibre thermodynamique (**1c/1t** = 56/44) atteint au bout de vingt trois heures. Cependant, il est possible d'obtenir uniquement **1c** avec un bon rendement grâce à l'isomérisation de **1t** ou du mélange (**1c** + **1t**) issu de la photolyse par l'emploi d'un excès de chlorure d'aluminium en présence d'acétate d'aluminium. Cette épimérisation peut s'expliquer par un "effet template" de l'atome d'alumin-



ium qui orienterait les trois atomes d'oxygène d'un même côté après ouverture du cycle tétrahydropyrannique. L'emploi d'acides de Lewis tels que chlorure de zinc, bromure de magnésium ou étherate de trifluorure de bore, ne provoque pas cette épimérisation. Par contre, l'obtention directe du seule isomère *trans* **1t** n'a pu être réalisée. Cependant, l'estérification de la fonction alcool tertiaire en acétate **2** à partir du mélange de photolyse permet d'augmenter le pourcentage de **1t** jusqu'à 81%. L'acétylation ne s'effectue pas selon les méthodes classiques (anhydride acétique, pyridine) (8) et nécessite l'emploi d'étherate de trifluorure de bore comme catalyseur donnant majoritairement **2t**.

Lors des réactions précédentes, la présence d'acides minéraux ou organiques n'entraîne pas la formation de produits éthyléniques. L'utilisation d'autres méthodes plus récentes de déshydratation (oxychlorure de phosphore ou chlorure de thionyle en présence de pyridine, chauffage dans le DMSO ou l'HMPT, chauffage en présence de sulfate cuivreux d'alumine neutre ou de chlorure ferrique adsorbé sur silice) n'a pas permis d'obtenir le dioxaspirodécène **3**.

Par contre, la thermolyse des acétates **2** *cis* ou *trans* dont les structures ont été établies par rmn et par saponification en alcool précédemment caractérisés (**1b**), donne directement le composé furannique **4** et divers produits de dégradation non identifiés. La formation de l'alcool **4**, résultant vraisemblablement de l'aromatisation de l'intermédiaire **3** non isolé, est intéressante car son oxydation photochimique suivie d'une réduction catalytique selon Mitsunobu *et al.* (**4**) devrait conduire à des lactones dioxaspiraniques de type **6**.

Afin d'améliorer les rendements en composés furanniques **4**, nous avons entrepris la synthèse et la thermolyse des xanthates **5** *cis* et *trans*. Le chauffage à 150° et sous vide de chacun des isomères **5c** et **5t** ne provoque pas une transposition dite de "Freundenberg" (9) en dithiocarbonate **7**. Il entraîne une dégradation de **5c** et **5t** en produit furannique **4** avec un rendement supérieur à celui obtenu à partir des acétates **2** (62 et 68% au lieu de 32%). Ce rendement s'élève à 90% lorsque la thermolyse est effectuée à 145° dans le diméthylsulfoxyde.

Enfin, la réduction des xanthates par l'hydrure de tributylétain selon Barton *et al.* (10) a été étendue aux xanthates d'alcool tertiaire **5** *cis* et *trans*. Cette réduction, étant de type radicalaire (10), donne le même mélange de produit saturé **8** (**8c/8t** = 20/80) quel que soit le xanthate isomère initial. S'il est aisé d'obtenir l'isomère **8t** pur par chromatographie sur colonne, l'isomère **8c** est toujours accompagné d'une petite quantité de **8t** car il s'isomérisé sur la silice. La structure des composés **8**, isomères de position des pseudophéromones de guêpes (5,11), a été déterminée à partir des données spectrales rmn <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C.

En rmn <sup>1</sup>H, le proton tertiaire de H<sub>4</sub> de l'isomère **8c** a un déplacement chimique supérieur à celui de **8t**, alors que celui des hydrogènes des groupes méthyles est inférieur [ $\Delta\delta$  H<sub>4</sub> (**8c-8t**) = 0,25 ppm;  $\Delta\delta$  CH<sub>3</sub> (**8c-8t**) = -0,1 ppm]. En rmn <sup>13</sup>C, la différence des déplacements chimiques des groupes méthyles et du carbone C<sub>5</sub> entre l'alcool **1t** et le composé déshydroxylé **8t**, semblable à celle observée par Roberts *et al.*, (12) entre le diméthyl-1,2 cyclopentanol *trans* (9) et le diméthyl-1,2 cyclopentane *trans* (10), confirme l'isomérisé *trans* de **8t** [ $\Delta\delta$  CH<sub>3</sub> (**1t-8t**) = -8,2 ppm;  $\Delta\delta$  C<sub>5</sub> (**1f-8t**) = -1,5 ppm;  $\Delta\delta$  CH<sub>3</sub> (**9-10**) = -7,5 ppm;  $\Delta\delta$  C<sub>2</sub> (**9-10**) = -1,8 ppm]. En outre, si les déplacements chimiques des groupements méthyles des isomères **1** et **8** varient dans le même sens, par contre ceux des carbones spiranniques varient en sens contraire [ $\Delta\delta$  CH<sub>3</sub> (**1c-1t**) = +1,9 ppm;  $\Delta\delta$  CH<sub>3</sub> (**8c-8t**) = +3,3 ppm;  $\Delta\delta$  C<sub>5</sub> (**1c-1t**) = -3,8 ppm;  $\Delta\delta$  C<sub>5</sub> (**8c-8t**) = +2,4 ppm].

Ainsi, le mélange des dioxaspirannols **1** *cis* et *trans* obtenu par photolyse des cétoacétals peut être enrichi par voie chimique en l'un des isomères **1c** et **1t**. La thermolyse des acétates **2** conduit à l'(hydroxy-4 butyl)-2 méthyl-3 furanne (**4**) précurseurs éventuel de dioxaspirolactone **6**. L'obtention de tel composé furannique est nettement améliorée par l'intermédiaire des xanthates **5** et offre une nouvelle voie de synthèse de ces dérivés. Enfin, la réduction des xanthates d'alcool tertiaire conduit avec un bon rendement aux méthyl-4 dioxaspirodécanes, isomères de position d'un phéromone de guêpe (5,6,11).

#### PARTIE EXPERIMENTALE

L'évolution des réactions est suivie par ccm (silice) ou par cpv (XE 60, 20%, 3m). Les chromatographies sont réalisées avec de la silice (Merck, 0,040-0,063 mm) à pression ordinaire, sauf exception signalée pour les composés **5** et **8**. Les spectres ir ont été tracés à température ambiante avec un Perkin Elmer 237 et ceux de rmn avec un Varian A 60 ou un Bruker WP 80 CW.

Isomérisation des méthyl-4 dioxo-1,6 spiro[4,5]décaneols-4 *cis* et *trans* (**1**).

Le composé **1** *cis* ou *trans* (100 mg) dilué avec du dichlorométhane (3 ml) est agité à température ambiante en présence d'acide camphosulfonique sec (150 mg). La réaction suivie par cpv (170°) évolue rapidement vers un mélange d'isomères: après 1 heure 30':**1c/1t** = 60/40; après 23 heures: **1c/1t** = 56/44.

A la solution refroidie à 0° de dichlorométhane (150 ml) contenant l'isomère **1t** (6,5 g) et l'acétate d'aluminium (23,6 g) est ajoutée petit à petit le chlorure d'aluminium (15,1 g). Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est refroidi à 0° puis neutralisé par un courant d'ammoniac jusqu'à l'obtention d'un changement de couleur. Le mélange dilué avec 50 ml d'eau froide est filtré sur célite et extrait avec du dichlorométhane (3 × 30 ml). La solution organique est lavée à l'eau salée et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié (hexane/acétate d'éthyle = 60/40) donnant **1** *cis* (4,55 g, rendement de 70%).

Des résultats identiques sont obtenus à partir du mélange (**1c** + **1t**).

Acétoxy-4 méthyl-4 dioxo-1,6 spiro[4,5]décane (**2**) *cis* et *trans*.

Le mélange d'isomère **1** (0,5 g) et l'étherate de trifluorure de bore (50  $\mu$ l) sont introduits avec une seringue dans un tricol de 25 ml contenant du dichlorométhane (5 ml) refroidi à 0°. Ensuite, on ajoute l'anhydride acétique (2,73 ml) et on laisse agiter pendant une heure à 0°. Le milieu

réactionnel est ensuite hydrolysé avec de la glace, extrait à l'éther, neutralisé, lavé et séché. Après évaporation du solvant le résidu est chromatographié (hexane/benzène/acétate d'éthyle: 50/25/25) donnant **2t** (353 mg) et **2c** (82 mg), rendement de 70% (**2c/2t** = 19/81).

Pour l'isomère *cis* **2c** on observe; ir: 2940, 2880, 1730, 1360, 1250-800  $\text{cm}^{-1}$ ; rmn (tétrachlorure de carbone):  $\delta$  ppm 1,35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ —), 1,4-1,8 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2,0 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}-$ ), 2-2,5 (m, 2H,  $\text{AcO}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 3,5-3,9 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ).

Anal. Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ : C, 61,66; H, 8,47. Trouvé: C, 61,71; H, 8,39.

Pour l'isomère *trans* **2t** on observe; ir: 2940, 2880, 1735, 1370, 1270-800  $\text{cm}^{-1}$ ; rmn (tétrachlorure de carbone):  $\delta$  ppm 1,50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,5-1,8 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,95 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}-$ ), 2,0-3,0 (m, 2H,  $\text{AcO}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 3,5 à 4,0 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ).

Anal. Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ : C, 61,66; H, 8,47. Trouvé: C, 61,69; H, 8,38.

La saponification avec une solution méthanolique de soude des acétates **2c** et **2t** en alcool **1c** et **1t** confirme l'isomérisation des acétates **2**.

(Hydroxy-4 *n*-butyl)-2 méthyl-3 furanne (**4**).

A partir des acétates **2**.

L'acétate *trans* **2t** (115 mg) est chauffé dans une ampoule scellée de 10 ml à 380° pendant 10'. L'huile obtenue est chromatographiée (hexane/acétate d'éthyle: 60/40) donnant l'alcool furannique **4** (27 mg, rendement de 32%) et un autre produit non identifié; ir: 3350, 2940, 2860, 1500, 1200-880  $\text{cm}^{-1}$ ; rmn (tétrachlorure de carbone):  $\delta$  ppm 1,5-1,8 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,99 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,42 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 2,6 (t, J = 6,4 Hz, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 3,58 (t, J = 6,0 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6,07 (d, J = 1,7 Hz, 1H,  $-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), 7,14 (d, J = 1,7 Hz, 1H,  $-\text{O}-\text{CH}=\text{C}-$ ); spectre de masse: 154 ( $\text{M}^+$ ), 136, 121, 108.

Anal. Calculé pour  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ : C, 70,10; H, 9,15. Trouvé: C, 69,41; H, 9,20.

L'acétate **2c** chauffé dans les mêmes conditions donne les mêmes produits.

A partir des xanthates **5**.

Le xanthate **5 cis** (2,35 g) est chauffé à 150° sous vide (100 mm/Hg) pendant 40'. L'huile obtenue est chromatographiée (hexane/dichlorométhane: 20/80) donnant le xanthate **5 cis** (0,35 g) et le composé **4** (0,73 g, rendement de 62%).

Le xanthate **5 cis** (0,1 g) avec du diméthylsulfoxyde (1 ml) est chauffé à 145° pendant une heure. Après dilution avec 3 ml d'eau et extraction avec un mélange hexane-acétate d'éthyle (50/50), le résidu est chromatographié (hexane/dichlorométhane = 20/80) donnant le composé **4** (53 mg, rendement de 90%).

Le xanthate **5 trans** (0,9 g) chauffé à 150° sous vide donne après chromatographie (hexane/dichlorométhane 20/80) **5t** (0,11 g) et **4** (0,31 g), rendement de 68%. Dans le diméthylsulfoxyde on obtient un rendement de 90%.

Dithiocarbonate de *S* méthyle et de 4-*O*-méthyl-4 dioxo-1,6 spiro[4,5]-décylo (**5**) *cis* et *trans*.

La xanthation des alcools **1** a été effectuée selon la méthode de Meurling *et al.* (13) à partir de chacun des isomères **1c** et **1t**.

Dans un ballon de 100 ml maintenu sous azote et contenant le méthylsulfonyleméthylure de sodium (3 eq) (**14**) dilué avec du diméthylsulfoxyde (25 ml) est ajouté l'alcool **1 cis** (5 g) dilué avec du diméthylsulfoxyde (10 ml). Après seize heures d'agitation à température ambiante, le sulfure de carbone (6 eq) est ajouté en maintenant le milieu réactionnel à 20°. Ensuite, après deux heures trente d'agitation l'iodure de méthyle (3 eq) est additionné en maintenant la température à 20°. Après six heures d'agitation, le milieu réactionnel est dilué avec 250 ml d'eau et extrait avec un mélange (50/50) d'hexane-acétate d'éthyle (10 × 50 ml). Après lavage à l'eau salée, séchage et évaporation du solvant, le résidu (14 g) est chromatographié en deux fois par chromatographie "flash" (**15**) (benzène/acétate d'éthyle: gradient d'éluion jusqu'à 25% d'acétate d'éthyle). On

obtient le xanthate **5 cis** impur (6,54 g) et l'alcool **1c** initial (0,9 g). Le produit impur **5c** est purifié par une nouvelle chromatographie "flash" (hexane/éther: 80/20) donnant **5c** (5 g, rendement de 80%).

Le xanthate *trans* **5t** a été synthétisé de la même façon. Le produit brut chromatographié (benzène/acétate d'éthyle: gradient jusqu'à 50% d'acétate d'éthyle) donne **5t** impur (3,5 g), un produit secondaire non identifié et l'alcool **1t** initial (2,5 g). Le composé **5t** impur est purifié par une nouvelle chromatographie (hexane/éther: 80/20) donnant 2,3 g de xanthate *trans* pur (rendement de 61%).

Pour l'isomère **5c** on observe; ir: 2940, 2900, 2880, 1470, 1430, 1370, 1320, 1300-800  $\text{cm}^{-1}$ ; rmn (tétrachlorure de carbone):  $\delta$  ppm 1,63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ —), 1,6-2,0 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2,5 (s, 3H,  $\text{CH}_3-\text{S}$ ), 2,5-2,8 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,23-4,1 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ).

Anal. Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$ : C, 50,37; H, 6,92; S, 24,41. Trouvé: C, 50,44; H, 7,10; S, 24,62.

Pour l'isomère **5t** on observe; sol: 67-68° (pentane); ir: 2980, 2960, 2940, 2900, 2880, 1440, 1375, 1310, 1250-850  $\text{cm}^{-1}$ ; rmn (tétrachlorure de carbone):  $\delta$  ppm 1,74 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,3-2,2 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2,4 (s, 3H,  $\text{CH}_3-\text{S}$ ), 3,17-3,5 (m, 1H,  $\text{HCH}$ ), 3,5-4 (m, 4H,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ).

Anal. Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$ : C, 50,37; H, 6,92; S, 24,41. Trouvé: C, 50,15; H, 6,87; S, 24,67.

Méthyl-4 dioxo-1,6 spiro[4,5]décano (**8**) *cis* et *trans*.

La réduction des xanthates **5** a été effectuée selon Barton *et al.* (10).

Le xanthate *cis* **5c** (2,6 g) dilué dans du toluène (75 ml) est ajouté lentement à une solution bouillante de toluène (100 ml) contenant un excès d'hydruure de tributylétain (5,5 g). Après huit heures d'ébullition, le toluène est éliminé sous vide. Le résidu qui contient **8c** et **8t** dans le rapport 20/80, est purifié par chromatographie "flash" (pentane/éther: gradient d'éluion jusqu'à 20% d'éther) pour éliminer les sels d'étain. On obtient **8t** (0,82 g) et un mélange **8t** et **8c** (0,62 g), rendement de 90%. Une nouvelle chromatographie classique de ce dernier mélange pour obtenir **8c** pur provoque l'isomérisation partielle de cet isomère en **8t**.

La réduction du xanthate **5t** dans les mêmes conditions conduit au même mélange.

Pour **8c** on observe; ir: 2930, 2870, 1450, 1370, 1250-800  $\text{cm}^{-1}$ ; rmn  $^1\text{H}$  (chloroforme deutérié):  $\delta$  ppm 0,9 (d, J = 6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ —), 1,25-2 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2,25 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 3,4-3 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ); rmn  $^{13}\text{C}$  (chloroforme deutérié):  $\delta$  ppm 64,9 ( $\text{C}_2$ ), 29,9 ou 32,2 ( $\text{C}_3$ ), 42 ( $\text{C}_4$ ), 16,2 ( $\text{CH}_3$ ), 106,9 ( $\text{C}_5$ ), 61,3 ( $\text{C}_7$ ), 25,4 ( $\text{C}_8$ ), 20,3 ( $\text{C}_9$ ), 29,9 ou 32,2 ( $\text{C}_{10}$ ).

Anal. Calculé pour  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ : C, 69,19; H, 10,32. Trouvé: C, 68,90; H, 10,25.

Pour **8t** on observe; ir: 2930, 2870, 1450, 1370, 1250-800  $\text{cm}^{-1}$ ; rmn  $^1\text{H}$  (chloroforme deutérié):  $\delta$  ppm 1,01 (d, J = 6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ —), 1,3-1,8 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 3,45-4 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ); rmn  $^{13}\text{C}$  (chloroforme deutérié):  $\delta$  ppm 64,9 ( $\text{C}_2$ ), 31,3 ou 31,7 ( $\text{C}_3$ ), 42,9 ( $\text{C}_4$ ), 12,9 ( $\text{CH}_3$ ), 104,5 ( $\text{C}_5$ ), 60,8 ( $\text{C}_7$ ), 25,5 ( $\text{C}_8$ ), 20,2 ( $\text{C}_9$ ), 31,7 ou 31,3 ( $\text{C}_{10}$ ); spectre de masse: 156 ( $\text{M}^+$ ), 128, 126, 111, 101 (100%), 100, 98, 83.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1a) L. Cottier et G. Descotes, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 1271 (1977); (b) L. Cottier, G. Descotes, M. F. Grenier et F. Metras, *Tetrahedron*, **37**, 2515 (1981).
- (2) G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, *Tetrahedron Letters*, 1847 (1979).
- (3) G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, *Can. J. Chem.*, **58**, 2660 (1980).
- (4) H. Fukuda, M. Takeda, Y. Sato et O. Mitsunobu, *Synthesis*, 368 (1979).
- (5) W. Francke, G. Hindorf et W. Reith, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 862 (1978).
- (6) W. Francke, G. Hindorf et W. Reith, *Naturwissenschaften*, **66**, 618 (1979).
- (7) R. B. Woodward, F. Sondheimer et Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6693 (1958).
- (8) M. E. Wall et H. A. Wallens, *ibid.*, **80**, 1984 (1958).

- (9) K. Freudenberg et A. Wolf, *Ber.*, **60**, 232 (1927).  
(10) D. H. R. Barton et S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1574 (1975).  
(11) T. Kozluk, L. Cottier et G. Descotes, *Tetrahedron*, 1875 (1981).  
(12) M. Christl, H. J. Reich et J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3463 (1971).  
(13) P. Meurling, K. Sjoberg et B. Sjoberg, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 279 (1972).  
(14) E. J. Corey et M. J. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1345 (1965).

- (15) W. C. Still, M. Kahn et A. Mitra, *J. Org. Chem.*, **23**, 2923 (1978).

English Summary.

The Lewis acid isomerisation of a dioxaspirodecanol mixture, obtained by photochemical means, preferentially gives the *cis* isomer while acetylation mainly leads to the *trans* isomer. The thermolysis of the acetates **2** or the xanthates **5** yields a furan compound **4**, eventual precursor of a dioxaspirolactone **6**. The xanthate reduction provides an easy access to the methyl-4 dioxaspirodecane isomers of wasp pheromones.