

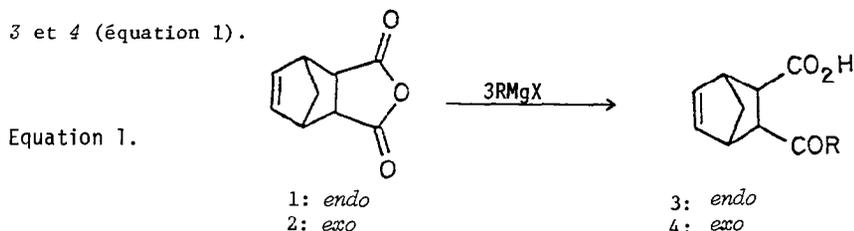
NOUVELLE APPLICATION DE L'ANHYDRIDE OXA-7 EXO BICYCLO[2.2.1]
 HEPTENE-5 DICARBOXYLIQUE-2,3. SYNTHÈSE DES α -FURYL γ -CÉTOACIDES

Perséphone Canonne* et Mohamed Akssira

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

Abstract: Reactions of alkylmagnesium bromides with 7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3 dicarboxylic anhydride at -70°C lead to the formation of α -furyl γ -ketoacides

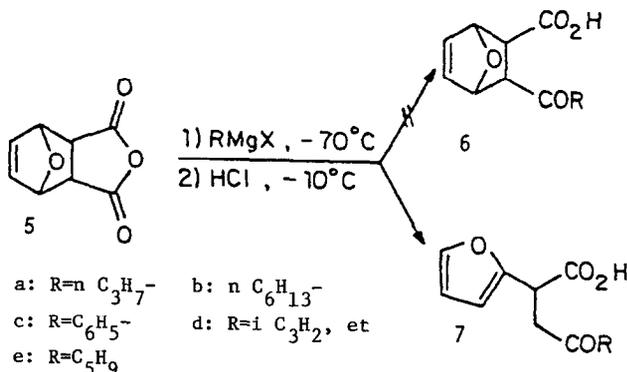
La réaction de Fournier¹, améliorée par Newman², consiste à additionner un équivalent molaire d'une solution organomagnésienne à un équivalent molaire d'anhydride dicarboxylique à -70°C ; elle a été largement utilisée jusqu'à nos jours pour la synthèse des γ -cétoacides. Cette voie ne nécessite que la moitié de quantités de solvants et de réactif de Grignard que celle précédemment employée par nous³, basée sur l'énolisation, et est donc moins coûteuse. Nous avons tenté d'utiliser la méthode de Fournier dans le cas des anhydrides bicycliques pontés et nous n'avons isolé les cétoacides bicycliques pontés que dans le cas de ces derniers. En effet les deux isomères *endo* 1 et *exo* 2 ont conduit respectivement aux cétoacides correspondants 3 et 4 (équation 1).



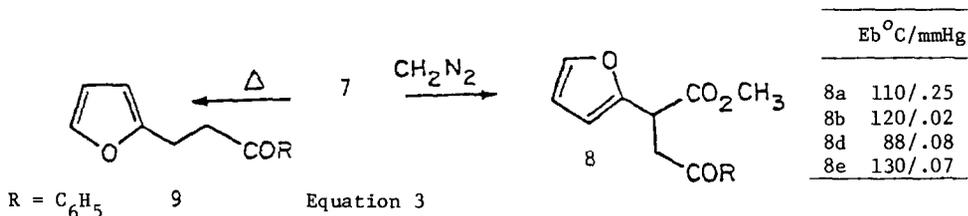
La même réaction réalisée en utilisant l'anhydride oxa-7 *exo* bicyclo[2.2.1]heptène-5 dicarboxylique-2,3 (5) a fourni des cétoacides mais leur structure diffère de celle des composés pontés. En effet, les produits obtenus n'ont pas la structure prévue et d'après leurs caractéristiques spectrales il s'agit de α -furyl γ -cétoacides. Leur structure a été facilement établie à l'aide de la résonance magnétique nucléaire.⁴ L'examen de la littérature montre que cette réaction se manifeste lors de l'action du furanne sur les benzoquinones⁵ activées et sur les naphtoquinones^{6,7}. Aussi l'acétyl-2 norbornane fournit sous irradiation la (cyclopentenyl-4)-4 butanone-2⁸. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la formation des cétoacides 7 afin de démontrer que tous les adduits cétoniques du furanne autres que les

quinones donnent lieu à l'ouverture du squelette bicyclique ponté.

Pour ce faire, nous avons étudié la réaction de Grignard en utilisant aussi bien des alkylmagnésiens primaires que secondaires et aromatiques. Les résultats ne sont pas identiques et varient avec la possibilité de l'organomagnésien de donner lieu à la réaction de mono-addition⁹.



Nous supposons que la furylation est générale et caractéristique des adduits cétoniques du furanne. Ces α -furyl γ -cétacides ne sont pas très stables et jaunissent facilement. Aussi, nous les avons transformés en esters méthyliques 8 à l'aide de diazométhane et en cétone 9 par chauffage sous vide (équation 3).



Nous retenons le mécanisme B proposé par Eugster et coll.⁵, pour expliquer l'ouverture du squelette ponté.

Référence et notes

- H. Fournier, Bull. soc. chim. France, 1904, 483; 1906, 14; 1910, 40.
- M.S. Newman et A.S. Smith, J. org. chem., 1948, 13 592.
- P. Canonne, M. Akssira et G. Lemay, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3785.
- En RMN-1H, on observe respectivement la présence de trois nouveaux signaux sous forme de doublets à 7.35, 6.35 et 6.2 ppm, et les quatre déplacements caractéristiques du squelette du furanne en RMN ¹³C, à 151, 142, 110 et 107 ppm.
- C.H. Eugster et P. Bosshard, Helv. chem. Acta, 1964, 46, 815; et références citées.
- G.A. Krauss et B. Roth, J. org. chem., 1978, 43, 4923.
- J.N. Bridson, S.M. Bennett et G. Butler, J. chem. soc., Chem. commun., 1980, 413.
- J. Moron et G. Roussi, J. org. chem., 1978, 43, 4215.
- Les Rdt avec les alkylmagnésiens primaires sont 50% et avec les secondaires 70%.

(Received in France 29 August 1983)