

## ETUDE DE LA REACTION DE LACTONISATION DE L'ACIDE ETHYLENEDIOXY-1,1 METHYL-2 OXO-3 CYCLOPENTANE-2 PROPIONIQUE<sup>1</sup>

D. BONDON, Y. PIETRASANTA\* et B. PUCCI

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue Ecole Normale-  
34075 Montpellier Cédex, France

(Received in France 23 February 1976; Received in the UK for publication 22 April 1976)

**Résumé**—Un nouveau procédé de lactonisation de l'acide éthylénedioxy-1,1 méthyl-2 oxo-3 cyclopentane-2 propionique est mis au point. Le mécanisme de la réaction est proposé. La formation de l'isomère  $\beta$ -dicétonique de la lactone d'énol et des autres produits de la réaction a été évitée. La lactone d'énol, intermédiaire important dans la synthèse totale de stéroïdes, peut ainsi être préparée avec un bon rendement.

**Abstract**—The lactonisation of ethylene 1,1-dioxy 2-methyl 3-oxo cyclopentane-2 propionic acid has been effected by a new method whose mechanism is discussed. The formation of a  $\beta$ -diketone and other products by isomerisation of the enol lactone has been avoided. The enol lactone is an important intermediate in the total synthesis of steroids and has been prepared with a good yield by the new method.

La réaction de lactonisation de l'acide  $\delta$ -cétonique 1 par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium conduit avec un excellent rendement à la lactone d'énol 2;<sup>2</sup> cette même réaction réalisée en série cyclopentanique à partir de l'acide 3 conduit à un mélange de trois composés. L'objet de ce travail consiste à déterminer les conditions optimales d'obtention de cette lactone, intermédiaire dans la synthèse totale de stéroïdes.<sup>1,3</sup>

La lactonisation de l'acide 3 effectuée en milieu anhydride acétique en présence d'acétate de sodium à l'ébullition selon la méthode mise au point par Woodward *et al.*<sup>4</sup> conduit à un mélange de trois composés 4, 5 et 6 indiqués sur le Schéma 1 que nous avons isolés et identifiés.

La lactone d'énol 4 attendue et la dicétone 5 sont les produits principaux de la réaction, le produit 6 est obtenu par lactonisation de l'acide alcool provenant de l'ouverture du cétal de l'acide 3, moins stable qu'en série cyclohexanique.<sup>5</sup>

Par le procédé de lactonisation utilisé en série homologue supérieure, on n'obtient donc plus la lactone d'énol de façon sélective et il est même très difficile de l'isoler du mélange en quantité suffisante. Nous avons donc envisagé de la préparer à l'exclusion des deux autres produits en faisant varier les conditions de la réaction. Nous avons étudié pour cela l'influence de sa durée, de la température de réaction et de la nature du couple anhydride-sel.

La durée de la réaction influe d'une part, sur le rendement global de celle-ci et d'autre part, sur les pourcentages relatifs en lactone d'énol 4 et en dicétone 5 ainsi qu'on peut le voir sur le Schéma 2. On constate que la lactone 4 se transforme en son isomère  $\beta$ -dicétonique 5. On vérifie d'ailleurs facilement ce résultat puisqu'on obtient avec un excellent rendement le composé 5 pur ( $F = 81^\circ\text{C}$ ) à partir de la lactone d'énol 4 pure ( $F = 64^\circ\text{C}$ ) placée dans les mêmes conditions. La température de la réaction influe également sur les proportions relatives des

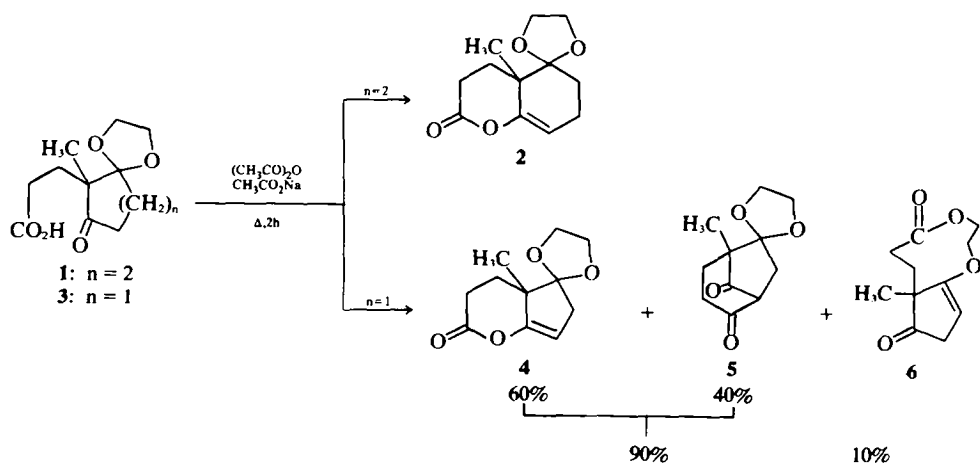


Schéma 1.

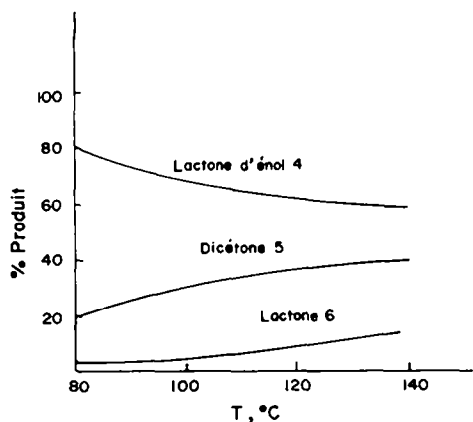


Schéma 2. Variation des proportions relatives des composés 4, 5 et 6 en fonction du temps.

deux composés 4 et 5. Lorsque la réaction est effectuée pendant 2 h à 80°C, nous obtenons quatre fois plus de lactone d'énol que de dicétone; à 100°C le rapport de l'une à l'autre n'est plus que de 2.5 (voir Schéma 3).

Le couple anhydride-sel utilisé a une influence déterminante dans la formation des produits 4 et 5. Après divers essais nous avons montré que lorsqu'on utilise le couple anhydride propionique, propionate de sodium à 100°C nous isolons la lactone d'énol 4 pure avec un rendement satisfaisant (70%). Le composé secondaire 6 se

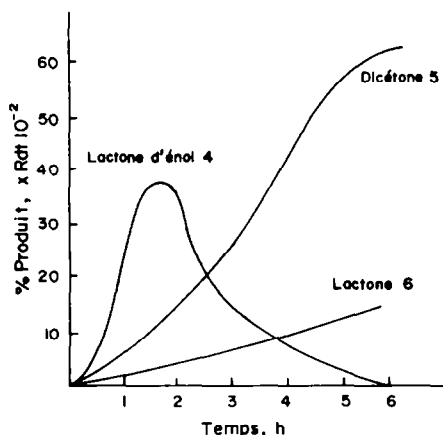


Schéma 3. Variation des proportions relatives des composés 4, 5 et 6 en fonction de la température.

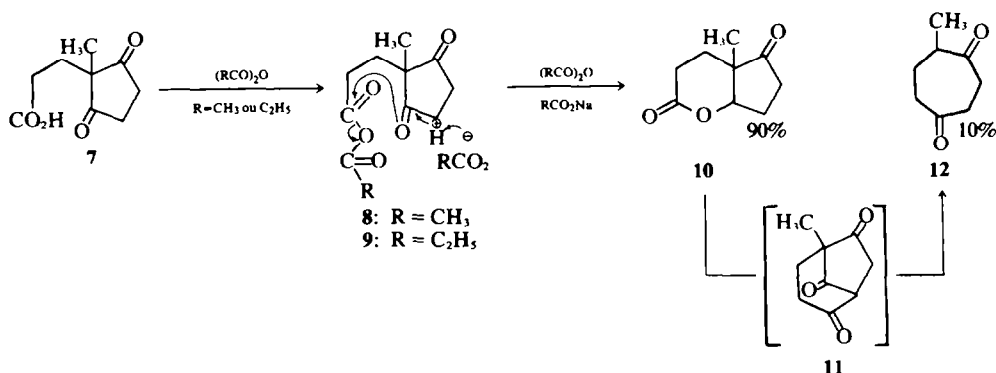


Schéma 4.

forme en quantité plus faible que précédemment, l'hydrolyse du group acétal est donc moins forte dans ce cas. La même réaction effectuée à une température supérieure à 150°C conduit exclusivement à la dicétone 5.

Par analogie avec les travaux de Woodward *et al.*,<sup>4</sup> nous avons montré que la lactonisation se fait en deux étapes et nécessite le passage par un anhydride mixte. Nous avons en effet isolé de tels intermédiaires 8 ou 9 en traitant le dicéto-acide 7 par une solution d'anhydride acétique ou d'anhydride propionique à ébullition.

Lorsque nous reprenons les anhydrides mixtes 8 et 9 dans le mélange anhydride-sel, nous obtenons comme prévu, après 2 h d'ébullition, un mélange de lactone d'énol 10 prépondérante et de méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 12. La formation de ce dernier composé s'explique par le fait que la tricétone 11 est instable.

Notons que nous n'avons pas obtenu les anhydrides mixtes attendus lorsqu'on fait réagir l'acide 3 sur les anhydrides en l'absence des sels correspondants, car l'hydrolyse de la fonction acétal et le blocage de la fonction acide conduisent à la lactone 6. Nous avons d'ailleurs constaté que l'obtention de ce composé dépend de l'acidité du milieu. Ceci a été vérifié en employant un couple anhydride-sel plus acide que les précédents. Le couple anhydride phosphorique, phosphate disodique par exemple, doit favoriser la formation de la lactone 6 puisque nous n'aurons pas formation de l'anhydride mixte intermédiaire et nous ne devons donc pas accéder à la lactone d'énol 4. La réaction est effectuée dans le benzène à la température ambiante pendant 6 h et nous obtenons alors en mélange 20% de lactone 6, 75% de dicétone 13 et 5% de méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 12.

La lactone 6 traitée dans ces mêmes conditions conduit avec un rendement quantitatif à la dicétone 13. Nous proposons donc pour cette réaction le mécanisme d'hydrolyse acido-catalysée indiqué sur le Schéma 5.

Par analogie avec cette réaction de réarrangement et compte tenu des résultats obtenus avec les deux couples anhydride-sel utilisés, nous proposons sur le Schéma 6 un mécanisme d'hydrolyse acido-catalysée pour la transformation des lactones d'énol 4 et 10 respectivement en  $\beta$ -dicétone 5 et en méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 12.

On comprend difficilement la différence de sélectivité aux mêmes températures de réaction entre les deux réactifs de lactonisation utilisés, si l'on ne fait pas intervenir une différence d'acidité des deux milieux réactionnels.

Afin de confirmer le mécanisme proposé, nous avons traité les lactones d'énol 4 et 10 en milieu acide et nous avons récupéré alors respectivement la  $\beta$ -dicétone 5 et la

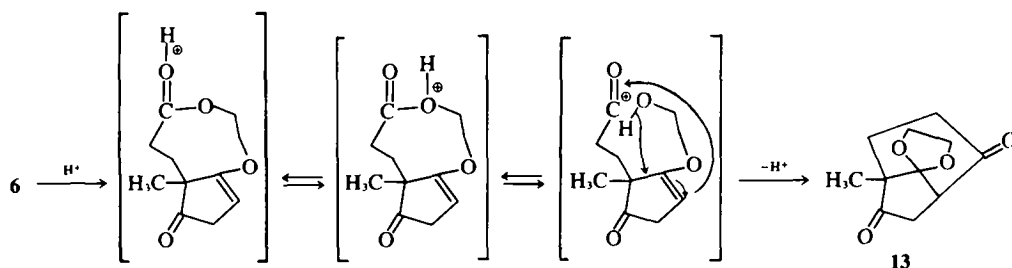


Schéma 5.

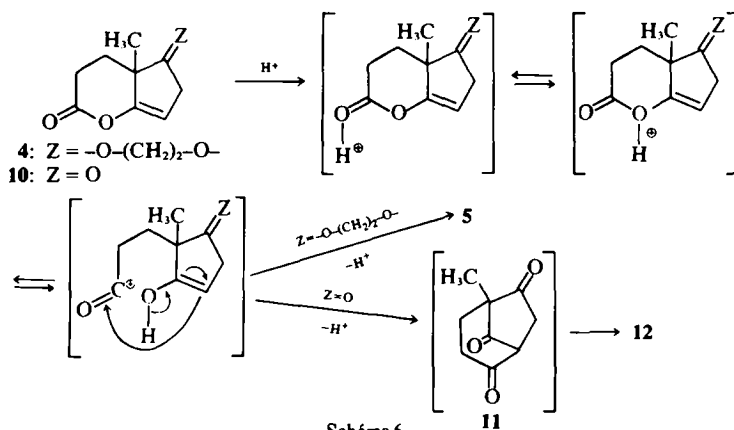


Schéma 6.

méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 12. Nous pouvons ainsi aisément expliquer les différences existant entre les réactions de lactonisation de l'acide 3 par les deux couples anhydride-sel; le couple acétique étant plus acide que le propionique favorise davantage la formation de la dicétone 5 et enlève toute sélectivité à la réaction de lactonisation.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion (non corrigés) ont été déterminés en capillaire. Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de microanalyse du CNRS à l'ENSCM. Les spectres IR ont été déterminés avec un spectrophotomètre Perkin Elmer 221, sur des solutions dans le tétrachlorure de carbone de concentration 0.15 à 0.25 M (cuve de 0.2 mm à fenêtre de NaCl). La position des bandes est donnée en  $\text{cm}^{-1}$  avec une incertitude de l'ordre de  $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectrographe Varian A 60. La référence interne est le TMS; les déplacements chimiques sont donnés en ppm. Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil CEC 21-110c (courant d'ionisation 100  $\mu\text{A}$ , énergie d'ionisation 70 eV). Les spectres UV des produits en solution dans l'éthanol à 95% ont été pris à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK 1.

#### Réaction de l'acide éthylènedioxy-1,1 méthyl-2 oxo-3 cyclopentane-2 propionique 3 dans le mélange anhydride acétique acétate de sodium

On port à ébullition pendant 2 h, sous azote et en agitant, 8 g d'acide 3 et 5 g d'acétate de sodium en solution dans 80  $\text{cm}^3$  d'anhydride acétique pur. On refroidit et chasse l'anhydride acétique en l'entraînant au toluène. On reprend le résidu avec 100  $\text{cm}^3$  d'éther et lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On décante, lave avec le minimum d'eau, sèche et évapore le solvant. Après chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther-éther de pétrole 40-60) on récupère, outre l'acide de départ (1.2 g) 2.98 g d'un mélange de lactone d'énol 4 et de dicétone 5 et 265 mg de composé 6 (Rdt global: 45%). On effectue alors une chromatographie préparative en couche mince du mélange des produits 4 et 5 et après plusieurs éluions à l'éther-éther de pétrole 20-80, on recueille 1.70 g de lactone d'énol 4 (60%) et 1.10 g de dicétone 5 (40%).

#### Lactone d'énol 4 de l'acide éthylènedioxy-1,1 méthyl-2 oxo-3 cyclopentane-2 propionique 3

F = 64°C (éther-pentane); CCM (éther-éther de pétrole 40-60):  $R_f = 0.49$ ; (Trouvé: C, 62.75; H, 6.78. Calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ : C, 62.86; H, 6.67); Spectre IR:  $\nu(\text{CO})$  1775FF, autres bandes importantes 1665, 1140F, 1130F, 1100F; Spectre de RMN ( $\text{CDCl}_3$ ), singulet à 1.22 (3H), massif complexe entre 2.00 et 3.00 (6H), singulet à 3.97 (4H), quadruplet centré à 5.07 ( $J = 2 \text{ Hz}$ ) (1H); Spectre UV:  $\lambda_{\text{max}} = 207 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8630$ ); Spectre de masse:  $M^+ = 210(100)$ , 154(18.2), 99(19.3), 86(30.7), 73(21.8), 55(54.5), 43(16.4), 41(28.4), 39(18.2), 27(26.1).

#### Ethylène dioxy-2,2 méthyl-1 bicyclo[3.2.1]octanedione-5,8 5

F = 81°C (éther-pentane); CCM (éther-éther de pétrole 40-60):  $R_f = 0.51$ ; (Trouvé: C, 63.10; H, 6.78. Calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ : C, 62.86; H, 6.67); Spectre IR:  $\nu(\text{CO})$  1765FF et 1728FF, autres bandes importantes 1170F, 1050F, 1010F; Spectre de RMN ( $\text{CDCl}_3$ ), singulet à 1.10 (3H), massif complexe entre 1.20 et 3.20 (6H), doublet dédoublé ( $J = 2.5 \text{ Hz}$ ) centré à 3.40 (1H), singulet à 4.02 (4H); Spectre de masse:  $M^+ = 210(100)$ , 165(32.1), 126(19.3), 113(35.3), 110(36.5), 99(17.6), 86(25.3), 69(25.6), 55(44.9), 41(22.4), 39(16.0), 27(23.1).

#### Lactone 6

F = 48°C (pentane); CCM (éther-éther de pétrole 40-60);  $R_f = 0.56$ ; (Trouvé: C, 62.56; H, 6.80. Calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ : C, 62.86; H, 6.67); Spectre IR:  $\nu(\text{CO})$  1735FF, autres bandes importantes 1640F, 1275F, 1120F, 1065F; Spectre de RMN ( $\text{CDCl}_3$ ), singulet à 1.12 (3H), massif complexe entre 1.70 et 2.70 (4H), doublet ( $J = 2 \text{ Hz}$ ) centré à 2.96 (2H), massif complexe entre 4.00 et 4.90 (4H), triplet ( $J = 2 \text{ Hz}$ ) centré à 5.04 (1H); Spectre de masse:  $M^+ = 210(53.3)$ , 182(17.5), 136(15.8), 126(53.3), 99(40.8), 86(73.3), 55(100), 43(35.1), 41(38.3), 39(41.7), 27(68.3).

#### Réaction de l'acide éthylènedioxy-1,1 méthyl-2 oxo-3 cyclopentane-2 propionique 3 dans le mélange anhydride propionique, propionate de sodium

(a) A 100°C pendant 6h. On fait réagir à 100°C pendant 6h sous azote et en agitant, 3 g d'acide 3, 2 g de propionate de sodium en solution dans 30  $\text{cm}^3$  d'anhydride propionique pur. On refroidit et on chasse l'anhydride propionique à 80°C sous vide. On reprend le résidu avec 100  $\text{cm}^3$  d'éther et lave avec une solution saturée de

bicarbonate de sodium. On décante, lave avec le minimum d'eau, sèche et évapore le solvant. Après chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther-éther de pétrole 50-50), on récupère en plus de l'acide de départ (0.8 g), 1.80 g de lactone d'énol **4** (Rdt: 70%) et 100 mg de composé **6**.

(b) A 169°C pendant 6 h. Après avoir porté à l'ébullition pendant 6 h 3 g d'acide **3**, 2 g de propionate de sodium en solution dans 30 cm<sup>3</sup> d'anhydride propionique pur, on refroidit et chasse l'anhydride propionique. Le résidu est repris avec 100 cm<sup>3</sup> d'éther et traité comme précédemment. Après chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther-éther de pétrole 40-60), on récupère en plus de l'acide de départ (0.7 g), 1.72 g de dicétone **5** (Rdt: 75%) et 145 mg de composé **6**.

#### Acide méthyl-2 dioxo-1,3 cyclopentane-2 propionique **7**

5 g d'acide **3** sont mis en solution dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther; on y ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 50%; l'ensemble est agité pendant 1 h à 20°C. L'acide **7** précipite dans l'éther. On filtre et essore sous vide. Après plusieurs recristallisations dans l'éther, on récupère 4 g d'acide **7**. F = 124°C (éther); CCM (éther, acétate d'éthyle 50-50): R<sub>f</sub> = 0.30; (Trouvé: C, 58.51; H, 6.45. Calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: C, 58.70; H, 6.52); Spectre IR: ν(CO) 1725FF (large), bandes larges à 3600-3100 et 2800-2400, autres bandes importantes 2970F, 2925F, 1450F, 1410F, 1295F, 1070F; Spectre de RMN (DMSO d<sub>6</sub>): singulet à 1.00 (3H), système complexe entre 1.40 et 2.30 (4H), singulet à 2.76 (4H), singulet à 6.22 (1H); Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 184(21.7), 138(55.7), 125(97.8), 97(62.2), 69(100), 55(78.3), 45(52.2), 41(77.8), 39(69.5), 29(52.2), 28(84.8), 27(60.7).

#### Anhydride acétique-(méthyl-2 dioxo-1,3 cyclopentane propionique) **8**

On porte à l'ébullition pendant 2 h, sous azote et en agitant, 1 g d'acide **7** en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique pur. On refroidit et chasse l'anhydride acétique en l'entraînant au toluène. On reprend le résidu avec 50 cm<sup>3</sup> d'éther et lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On décante, lave avec le minimum d'eau, sèche et évapore le solvant. Après chromatographie sur courte colonne de silice (éluant: éther-éther de pétrole 70-30), on récupère 400 mg d'acide **7** et 430 mg d'anhydride mixte **8**. (Rdt: 43%); CCM (éther-éther de pétrole 70-30): R<sub>f</sub> = 0.28; (Trouvé: C, 58.60; H, 6.25. Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>: C, 58.41; H, 6.19); Spectre IR: ν(CO) 1778FF et 1755FF, autres bandes importantes 1220F, 1145F, 1130F, 1020F, 995F; Spectre de RMN (CDCl<sub>3</sub>): singulet à 1.14 (3H), singulet à 2.13 (3H), massif complexe entre 2.20 et 3.00 (8H).

#### Anhydride propionique-(méthyl-2 dioxo-1,3 cyclopentane propionique) **9**

On porte à ébullition pendant 2 h, sous azote et en agitant, 1 g d'acide **7** en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'anhydride propionique pur. Après avoir effectué les mêmes opérations que dans le cas de l'anhydride mixte **8**, on recueille 420 mg d'acide **7** et 450 mg d'anhydride mixte **9**. (Rdt: 40%); CCM (éther-éther de pétrole 70-30): R<sub>f</sub> = 0.25; (Trouvé: C, 60.35; H, 6.68. Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>: C, 60.00; H, 6.67); Spectre IR: ν(CO) 1780FF et 1755FF, autres bandes importantes 1260F, 1135F, 1120F, 1020F, 990F; Spectre de RMN (CCl<sub>4</sub>): singulet à 1.08 (3H), triplet (J = 7 Hz) centré à 1.14 (3H), massif complexe entre 2.00 et 3.00 (10H).

#### Lactone **10** de l'acide méthyl-2 dioxo-1,3 cyclopentane-2 propionique **7**

On porte à l'ébullition, pendant 2 h sous azote et en agitant, 1.5 g d'anhydride mixte **8** avec 1 g d'acétate de sodium en solution dans 15 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique pur. On refroidit et chasse l'anhydride acétique en l'entraînant au toluène. On reprend le résidu avec 30 cm<sup>3</sup> d'éther et lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On décante, lave avec le minimum d'eau, sèche et évapore le solvant. Après chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther-éther de pétrole 40-60), on recueille 800 mg de lactone d'énol **10** à 80 mg de méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 **12**. (Rdt global: 85%). La même réaction effectuée à partir de 1.5 g d'anhydride mixte **9** avec 1 g de propionate de sodium en solution dans 15 cm<sup>3</sup> d'anhydride propionique permet, dans des conditions

identiques, d'isoler 750 mg de lactone d'énol **10** et 60 mg de méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 **12**. (Rdt global: 80%).

#### Lactone **10** de l'acide méthyl-2 dioxo-1,3 cyclopentane-2 propionique **7**

F = 75-77°C (éther-pentane); CCM (éther-éther de pétrole 40-60): R<sub>f</sub> = 0.36; (Trouvé: C, 65.09; H, 5.95. Calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: C, 65.06; H, 6.02); Spectre IR: ν(CO) 1780FF, 1758FF, autres bandes importantes 1660F, 1250F, 1140F, 1120F, 1050F; Spectre de RMN (CDCl<sub>3</sub>): singulet à 1.30 (3H), massif complexe entre 1.70 et 3.20 (6H), triplet (J = 2 Hz) centré à 4.40 (1H); Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 166 (21.7), 149(41.2), 138(23.4), 125(14.6), 95(24.0), 69(27.0), 57(30.0), 55(100), 41(41.2), 28(42.1), 27(54.3).

#### Méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 **15**

CCM (éther-éther de pétrole 40-60): R<sub>f</sub> = 0.30; (Trouvé: C, 68.54; H, 8.88. Calc. pour C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: C, 68.57; H, 8.97); Spectre IR: ν(CO) 1705FF (large), 2955 m, 2930 m, 1450 m, 1305 m, 1275 m, 1120 m; Spectre de RMN (CCl<sub>4</sub>): doublet (J = 7 Hz) centré à 1.04 (3H), massif complexe entre 1.30 et 3.00 (9H); Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 140(19.1), 112(38.1), 98(92.8), 70(35.7), 55(100), 28(52.4).

#### Réaction de l'acide éthylènedioxo-1,1 méthyl-2 oxo-3 cyclopentane-2 propionique **3** dans le mélange anhydride phosphorique, phosphate de sodium en milieu benzénique

On agite pendant 6 h sous azote 5 g d'acide **3**, 8 g d'anhydride phosphorique et 6 g de phosphate disodique dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène. On chasse le benzène sous vide réduit, reprend le résidu avec 100 cm<sup>3</sup> d'éther, lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On décante, lave avec le minimum d'eau, sèche et évapore le solvant. Après chromatographie sur colonne de silice en éluant au mélange éther-éther de pétrole 40-60, on recueille 2.30 g de cétone-acide **3**, 350 mg de lactone **6**, 1.50 g de dicétone **13** et 60 mg de méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 **12**. (Rdt global: 38%).

#### Éthylènedioxy-5,5 méthyl-1 bicyclo[3,2,1]octanédione-2,8 **13**

F = 82-84°C (éther-pentane); CCM (éther-éther de pétrole 40-60): R<sub>f</sub> = 0.45; (Trouvé: C, 62.62; H, 6.75. Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: C, 62.86; H, 6.67); Spectre IR: ν(CO) 1755FF et 1730FF, autres bandes importantes 1140F, 1115F, 1095F; Spectre de RMN (CCl<sub>4</sub>): singulet à 1.00 (3H), massif complexe entre 1.40 et 3.30 (7H), singulet à 4.04 (4H); Spectre de masse: M<sup>+</sup> = 210 (77.3), 182(23.0), 149(39.7), 126(28.3), 112(78.2), 99(100), 86(18.8), 69(45.5), 55(84.1), 43(29.5), 41(40.9), 39(32.7), 27(45.5).

#### Réarrangement du composé **6** en milieu acide

500 mg de lactone **6** sont mis en réaction pendant 6 h, sous azote et en agitant, dans 10 cm<sup>3</sup> de benzène avec 1 g d'anhydride phosphorique et 0.7 g de phosphate disodique. Après un traitement analogue à celui de la réaction précédente, on obtient 420 mg de dicétone **13** (Rdt: 85%).

#### Réaction de Réarrangement de la lactone d'énol **4** en β-dicétone **5**

(a) On porte à ébullition pendant 2 h sous azote et en agitant 800 mg de lactone d'énol **4** et 500 mg d'acétate de sodium en solution dans 8 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique pur. On refroidit et chasse l'anhydride acétique en l'entraînant au toluène. On reprend le résidu avec 50 cm<sup>3</sup> d'éther et après le même traitement que celui effectué pour la réaction précédente on obtient 720 mg de β-dicétone **5** (Rdt: 90%).

(b) La même réaction effectuée sur 500 mg de lactone **4** avec le mélange anhydride propionique propionate de sodium conduit à 435 mg de β-dicétone **5** (Rdt: 87%).

#### Réaction de réarrangement de la lactone d'énol **10** en méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 **12**

(a) Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour la réaction précédente (a). A partir de 500 mg de lactone d'énol **10** on obtient 330 mg de méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 **12** (Rdt: 78%).

(b) En utilisant le couple anhydride propionique, propionate de sodium, à partir de 500 mg de lactone d'énol **10** on recueille 305 mg de méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 **12** (Rdt: 72%).

## BIBLIOGRAPHIE

<sup>1</sup>D. Bondon, Thèse de Spécialité, Montpellier (1975).

<sup>2</sup>Brevet Roussel-Uclaf déposé en France sous le No. 2145812 (1973).

<sup>3</sup>R. Bucourt, M. Vignau et J. Weill-Raynal, *C.R. Acad. Sci.* **265C**, 834 (1967).

<sup>4</sup>R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler et W. M. McLamore, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4223 (1952).

<sup>5</sup>G. Bauduin, Y. Pietrasanta et B. Pucci, *Tetrahedron Letters* 2889 (1975).