

SYNTHESES PHOTOCHIMIQUES DE DIOXA-1,6 SPIRO[4.5] DECANES PHEROMONES DE *PARAVESPULA* *VULGARIS* L

TOMASZ KOZŁUK, LOUIS COTTIER et GÉRARD DESCOTES

Université Claude Bernard Lyon I, Laboratoire de Chimie Organique II, E.R.A. 689 du C.N.R.S., 43 Boulevard du
 11 Novembre 1918, 69622-Villeurbanne Cédex, France

(Received in France 23 June 1980)

Abstract—A general approach to 1-6 dioxo[4.5]spirodecane is presented and applied to the total synthesis of one pheromone of *Paravespula vulgaris* L.

Les structures spirocétaliqes sont rencontrées dans de nombreux produits naturels tels que les polyéthers antibiotiques, les sapogénines et certaines phéromones.¹ Dans ce dernier cas, les alkyl dioxo-1,6 spiro[4.5]décane constituent une nouvelle classe de phéromones secrétées par les guêpes de type *Paravespula vulgaris* L et dont certaines d'entre elles ont été récemment synthétisées.²

La photocyclisation de cétoacétals en spiroalcanols tertiaires a été récemment développée^{3,4} et généralisée aux cas des oxo-3 butyl glycosides.⁵ Ce mémoire présente les résultats obtenus pour la photocyclisation des aldéhydoacétals en spiroalcanols secondaires avec pour applications la synthèse totale de la phéromone **8b**.

L'addition électrophile du propanediol-1,3 sur le dihydropyrane **1a** ou le méthyl-6 dihydro-5,6 γ -pyrane **1b** permet d'obtenir les hydroxyacétals **2a**, **2b** avec des quantités limitées de produits de double addition **2c** et **2d**. L'oxydation par le complexe CrO₃-pyridine⁶ de **2a** et **2b** donne **3** qui peut être aussi obtenu pour **3a** en plus faibles rendements par addition nucléophile du tétrahydropyranol-2 sur l'acroléine.⁷

L'aldéhydoacétal **3a** est photolysé en solution benzénique pour conduire aux spiroalcanols diastéréoisomères **4** selon une réaction de type Norrish II. L'attribution des configurations *cis* et *trans* au niveau des carbones vicinaux du cycle tétrahydrofurannique est réalisée après une étude RMN ¹H et ¹³C (Tableaux 1 et 2) analogue à celle décrite pour les spiroalcanols tertiaires.⁴ Les acétates correspondants également identifiés

par RMN (Tableau 1) donnent par thermolyse une ouverture du cycle tétrahydropyrannique pour conduire à l' α -furyl-1 acétoxy-4 butane **6**.

L'isomérisation des spiroalcanols **4** peut être obtenue avec des acides de Lewis tels que le chlorure d'aluminium pour favoriser la formation préférentielle des isomères de type *cis* comme dans le cas des spiroalcanols tertiaires.⁸

La photolyse de **3b** conduit à un mélange de spiroalcanols diastéréoisomères qui a été directement acétylé pour donner **5a** Ac et **5b** Ac. Les deux composés sont séparés et identifiés par leurs spectres de RMN ¹H. En effet, les acétates présentant une disubstitution *cis* au niveau du cycle tétrahydrofurannique (**5b** Ac, **5d** Ac) présentent un proton H-4 sous forme de triplet (J = 6.6–8.3 Hz) alors que pour les dérivés de type *trans* (**5a** Ac, **5c** Ac), ce même proton apparaît sous forme de doublet de doublet (Tableau 1) avec un blindage plus marqué ($\delta\Delta$ (C₆D₆) H-4 (**5a**–**5d**) = 0.6; H-4 (**5c**–**5b**) = 0.53). Les deux autres acétates **5c** Ac et **5d** Ac ont été respectivement obtenus par isomérisation thermique de **5b** Ac ou par hydrolyse, isomérisation avec AlCl₃, puis réacétylation de **5a** Ac. On observe, au cours de ces transformations, que le composé **5c** présentant un oxygène tétrahydrofurannique équatorial, ne s'isomérisé pas avec AlCl₃ en **5b**, alors que cette isomérisation est facilement obtenue pour **5a**.

Chacun des spiroalcanols isolés **5c** ou en mélange **5a** + **5d** peut être oxydé en spirocétone **7b** de configura-

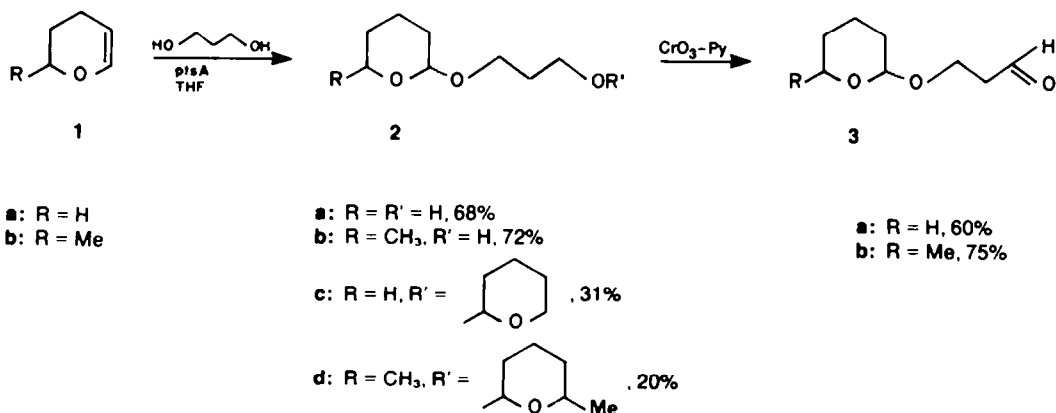

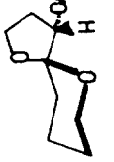

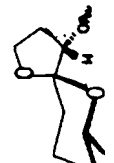




Schéma 1.

Tableau I. Spectres RMN ¹H des acétoxy-4 dioxo-1,6 spiro(4,5)hécatanes 4 et de leurs analogues méthylliques 5
(δ ppm)

						
	⁴ Ac cis C ₆ D ₆ ^{xx} CDCl ₃	⁴ Ac trans C ₆ D ₆ ^{xx} CDCl ₃	^{5d} Ac C ₆ D ₆ CDCl ₃	^{5a} Ac C ₆ D ₆ CDCl ₃	^{5b} Ac C ₆ D ₆ CDCl ₃	^{5c} Ac C ₆ D ₆ CDCl ₃
H-4	4.73 t J=8.2Hz J ₁ =8.2Hz J ₂ =1.0Hz	5.00 dd J ₁ =6.0Hz J ₂ =1.0Hz	4.76 t J=8.3Hz	5.40 dd J ₁ =5.7Hz J ₂ =1.0Hz	4.95 t J=6.6Hz	4.85 t J ₁ =6.2Hz J ₂ =1.7Hz
H-7	~3.85 m	~3.85 m	xx	3.68 m	xx	3.85 m
OAc	2.10 s	2.03 s	2.11 s	2.08 s	2.10 s	2.04 s
CH ₃	-	-	1.18 d J=6.3Hz	1.09 d J=6.3Hz	1.27 d J=6.6Hz	1.10 d J=6.3Hz

xx 60 MHz

xx Non observé.

Tableau 2. Données RMN ^{13}C des dioxa-1,6 spiro[4.5]décanols **4** et de leurs acétates **4 Ac** (δ ppm)

	4 cis	4 Ac cis	4 trans	4 Ac trans
C-2	63.84 t	63.56 t	64.98 t	65.05 t
C-3	31.91 t	31.05 t	33.19 t	31.06 t
C-4	76.50 d	76.78 d	76.69 d	78.14 d
C-5	101.23 s	101.34 s	106.66 s	105.60 s
C-7	61.51 t	61.42 t	61.25 t	61.17 t
C-8	25.27 t	25.04 t	25.47 t	25.24 t
C-9	19.67 t	19.78 t	19.67 t	19.56 t
C-10	30.84 t	28.25 t	28.38 t	28.33 t
$\text{C}=\text{O}$	-	170.55 s	-	169.78 s
$\text{C}-\text{CH}_3$ O	-	21.08 q	-	21.01 q

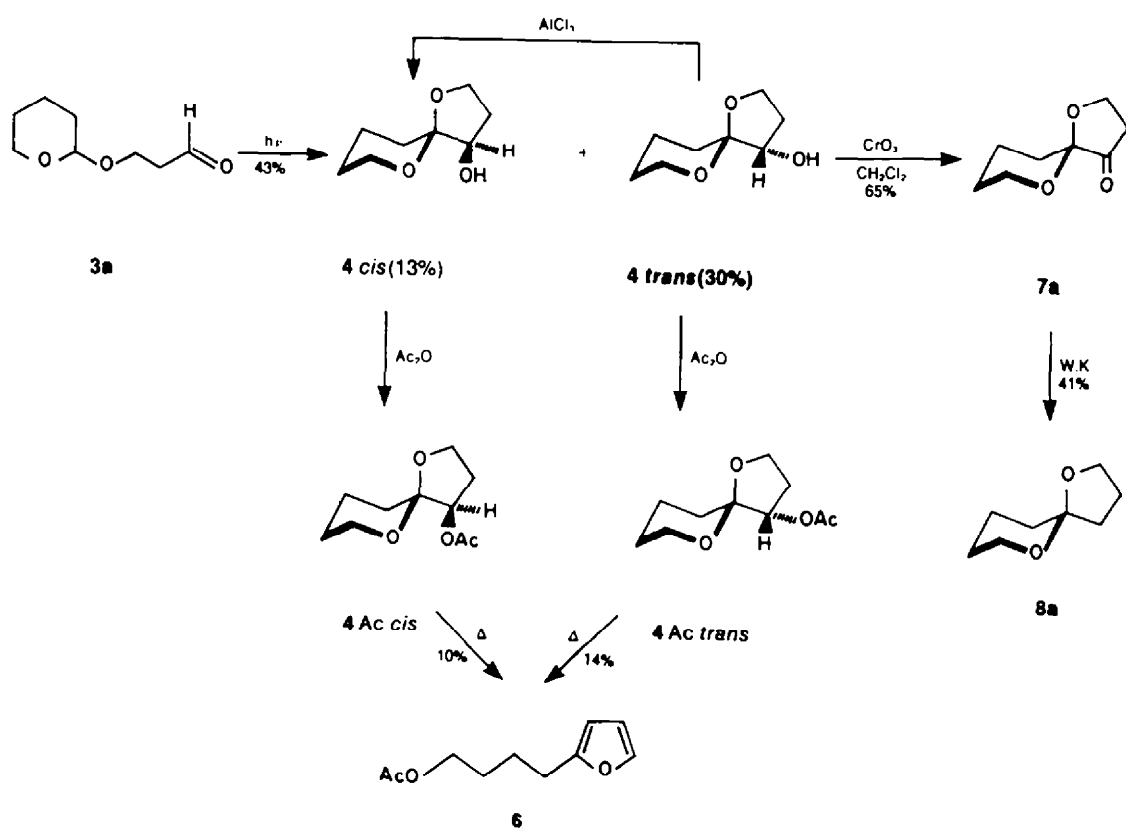


Schéma 2.

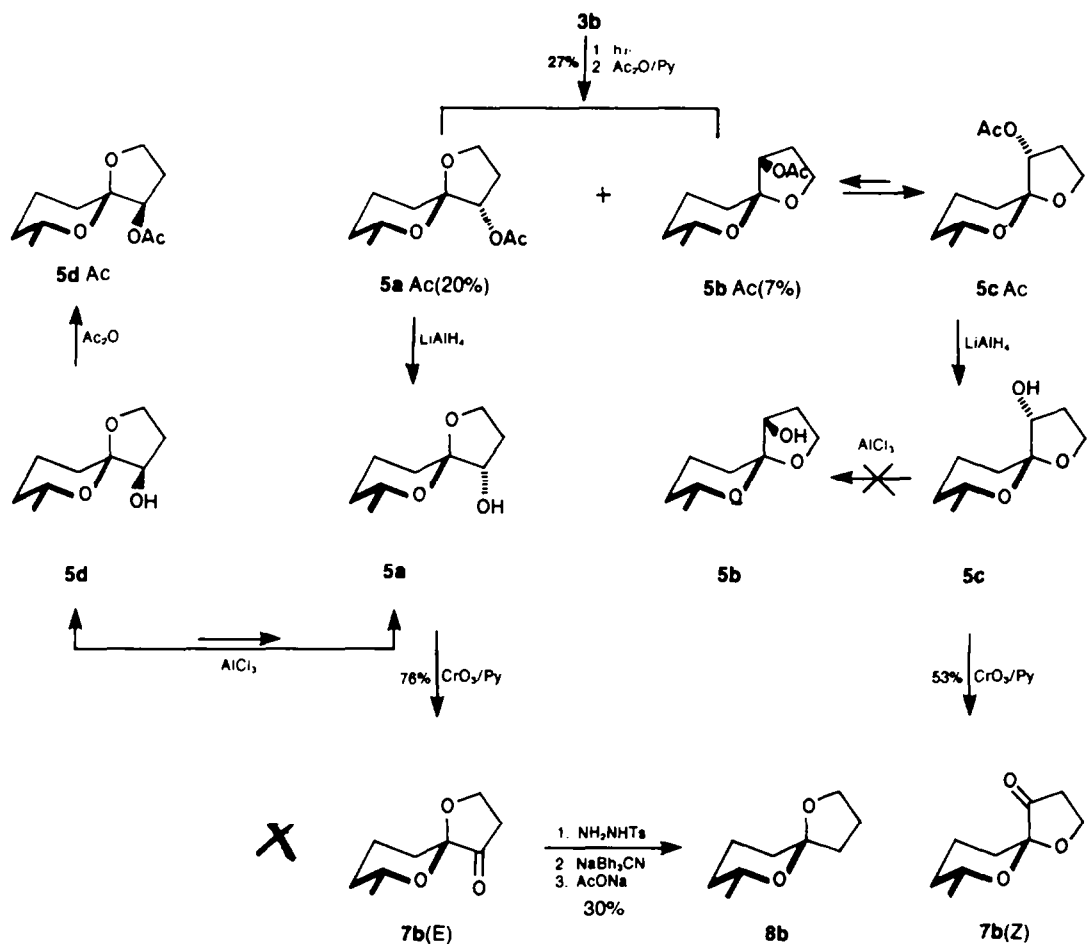


Schéma 3.

Tableau 3. Données RMN ^{13}C des acétoxy-4 méthyl-6 dioxo-1,6 spiro(4.5)decane **5 Ac** (δ ppm)

	5d Ac	5a Ac	5c Ac
C-2	63.51 t	65.60 t	64.87 t
C-3	30.66 t	31.98 t	32.70 t
C-4	76.73 d	73.15 d	78.58 d
C-5	101.97 s	107.45 s	106.14 s
C-7	66.65 d	70.96 d	66.28 d
C-8	32.45 t	31.00 t	31.20 t
C-9	19.96 t	20.69 t	19.81 t
C-10	28.44 t	27.68 t	27.80 t
C-7' (CH_3)	21.85 q	21.95 q	21.76 q
C=O	170.68 s	169.84 s	169.74 s
C- CH_3 O	21.07 q	21.07 q	20.96 q

tion Z ou E par le complexe CrO₃-pyridine. Le méthyl-6 dioxa-1,6 spiro[4.5] décanes **8b** est ensuite obtenu par réduction de la tosylhydrazone intermédiaire avec le cyanoborohydrure de sodium puis hydrolyse. Le composé **8b** obtenu par cette voie présente les mêmes caractéristiques que celles de la phéromone naturelle correspondante.⁹

PARTIE EXPERIMENTALE

Les températures d'ébullition ne sont pas corrigées. Les spectres IR ont été tracés à température ambiante à l'état liquide pur avec un spectromètre Perkin-Elmer 237 et en solution (CHCl₃) avec un spectromètre Perkin-Elmer 225. Les spectres protoniques (solvant CDCl₃, TMS référence interne) ont été généralement enregistrés à 80 MHz avec un spectromètre Bruker WP 80. Les spectres ¹³C (solvant CDCl₃, TMS référence interne) ont été enregistrés sur un spectromètre Varian XL 100. Les réactions photochimiques ont été réalisées avec une lampe à moyenne pression de mercure (Hanovia 450 W) en présence d'un filtre Vycor et sous atmosphère d'azote. Les acétylations ont été effectuées à température ambiante avec le mélange anhydride acétique/pyridine (1/2).

α-Tétrahydropyranyloxy-3 propanol-1 **2a**

On agite durant 6 h une solution tétrahydrofurannique (25 ml) de 20.1 g (0.24 M) de **1a**, 19.8 g (0.26 M) de propanediol-1,3 et de 0.2 g d'acide *p*-toluène sulfonique. Après neutralisation avec de la pyridine et évaporation, le résidu est distillé sous vide pour donner 26.1 g de **2a** (0.16 M; 68%) qui est acétylé en **2a** Ac. ν_{\max} 2940 (f), 1728 (f), 1430 (m), 1360 (m), 1230 (f), 1120 (f), 1030 (f), 900 (fa), 865 (fa) cm⁻¹. δ : 1.4-2.1 (11H, m), 2.03 (s, OAc), 3.50 (2H, m), 3.83 (2H, m), 4.15 (2H, t, J = 6.5 Hz, CH₂OAc), 4.53 (1H, s). Trouvé: C, 59.68; H, 8.69. C₁₀H₁₈O₄. Calc. C, 59.38; H, 8.97%.

Le sous produit **2c** est obtenu avec 31% de rendement. ν_{\max} 2950 (f), 2830 (fa), 1430 (m), 1345 (m), 1193 (m), 1115 (f), 1070 (f), 1030 (f), 900 (fa), 863 (m), 810 (m) cm⁻¹. δ (60 MHz): 1.61 (14H, m), 3.70 (8H, m), 4.63 (2H, m). Trouvé: C, 63.94; H, 10.20. C₁₃H₂₄O₄. Calc. C, 63.90; H, 9.90%.

(Méthyl-6-*α*-tétrahydropyranyloxy)-3 propanol-1 **2b** (cis et trans)

Le mélange de 18 g (0.18 M) de **1b** et de 31.5 g (0.4 M) de propanediol-1,3 en solution dans 40 ml de THF avec 0.12 g d'acide *p*-toluène sulfonique est agité durant 10 h. Après neutralisation avec 0.2 ml de pyridine, on élimine l'excès de glycol par chromatographie sur colonne (éluant: hexane-éther 5:1). La distillation de l'éluat donne 23 g (0.13 M; 72%) de **2b** (cis: trans = 1:4). Eb 60-70°/2.5 mm Hg; ν_{\max} 3400 (f), 2940 (f), 2890 (fa), 1450 (m), 1385 (f), 1218 (fa), 1198 (fa), 1155 (m), 1125 (f), 1075 (f), 1040 (f), 980 (f), 855 (m) cm⁻¹. δ (60 MHz sur Varian EM 360, CCl₄): 1.0-2.0 (13H, m), 1.07 (d, CH₃ de **2b** trans, J = 6.5 Hz), 1.18 (d, CH₃ de **2b** cis), 3.68 (4H, m), 4.25 (0.2H, m, H-2 de cis **2b**), 4.70 (0.8H, s, H-2 de trans **2b**). Trouvé: C, 62.21; H, 10.17. C₉H₁₈O₃. Calc. C, 62.04; H, 10.41%.

Le sous produit **2d** est obtenu avec 20% de rendement. Eb 120-125°/12 mm Hg; ν_{\max} 2930 (f), 1438 (m), 1380 (f), 1260 (m), 1210 (f), 1188 (f), 1120 (f), 1065 (f), 1025 (f), 998 (m), 943 (m), 848 (m) cm⁻¹. δ (60 MHz, CCl₄) 0.8-2.0 (14H, m) et 1.01 (d, CH₃, J = 6.0 Hz). Trouvé: C, 62.21; H, 10.17. C₉H₁₈O₄. Calc. C, 62.04; H, 10.41%.

α-Tétrahydropyranyloxy-3 propanol **3a**

On ajoute à une solution de 150 g (0.84 M) de complexe CrO₃-pyridine⁶ dans 500 ml de CH₂Cl₂, 11.9 g (0.074 M) de **2a** dans 30 ml de CH₂Cl₂ en une seule fois à 25°. Après agitation durant 3 h, on ajoute 500 ml d'éther de pétrole, filtre puis concentre le filtrat. On sèche, puis distille le solvant avec 2 × 20 ml de toluène. Le résidu est distillé sous vide pour donner une fraction 73°-78°/3 mm Hg de 7.0 g de **3a** (0.044 M; 60%). Les données physiques sont en accord avec Ref. 7. ν_{\max} 2940 (f), 2730 (fa), 1720 (f), 1435 (fa), 1350 (m), 1198 (m), 1145 (f), 1120 (f), 1070 (f), 1038 (f), 980 (f), 920 (m), 900 (m), 812 (fa) cm⁻¹. δ : (60 MHz, CCl₄) 1.58 (6H, m), 2.58 (2H, d.t., J₁ = 5.2 Hz, J₂ = 1.0 Hz, CH₂CHO), 3.74 (4H, m), 4.57 (1H, s), 9.80 (1H, t, J = 1.0 Hz, -CHO).

(Méthyl-6-*α*-tétrahydropyranyloxy)-3 propanal cis et trans **3b**

Ce composé est obtenu selon le même mode opératoire que pour **3a**. Rdt = 75% (cis:trans = 1:4). Eb 60-70°/2 mm Hg. ν_{\max} 2940 (f), 2738 (fa), 1720 (f), 1440 (m), 1380 (m), 1120 (f), 1070 (f), 1035 (f), 850 (fa) cm⁻¹. δ (CD₃CN), **3b** trans: 1.08 (3H, d, J = 6.2 Hz, CH₃), 1.6 (6H, m), 2.58 (2H, d.t., J₁ = 6.0 Hz, J₂ = 1.6 Hz, -CH₂CHO), 3.7 (3H, m), 4.70 (1H, m, J(w/2) = 4 Hz), 9.67 (1H, t, J₂ = 1.6 Hz, -CHO); δ (CDCl₃) **3b** trans: 1.11 (3H, d, J = 6.3 Hz, -CH₃), 1.6 (6H, m), 2.65 (2H, d.t., J₁ = 6.0 Hz, J₂ = 1.6 Hz, -CH₂CHO), 3.8 (3H, m), 4.79 (1H, m, J(w/2) = 4 Hz), 9.77 (1H, t, J₂ = 1.6 Hz, -CHO). Le mélange de **3b** cis + trans enrichi en **3b** cis (75%) par chromatographie gazeuse préparative (DEGS 130°) donne un spectre de ¹H NMR où sont clairement observés les signaux du proton anomère cis et du groupe méthyle. δ (CD₃CN) 1.15 (d, J = 6.2 Hz, CH₃), 4.31 (d.d., J₁ = 2 Hz, J₂ = 8 Hz, H-2); (CDCl₃) 1.20 (d, J = 6.3 Hz, CH₃), 4.33 (d.d., J₁ = 2 Hz, J₂ = 8 Hz, H-2). Trouvé: C, 61.97; H, 9.03. C₉H₁₆O₃. Calc. C, 62.76; H, 9.36%.

Dioxa-1,6 spiro[4.5]décanols-4 **4**

On irradie durant 10 h 6 g (0.036 M) de **3a** dans 500 ml de benzène. Après évaporation, les produits sont séparés par chromatographie sur colonne de silice (éluant: hexane-acétate d'éthyle: 4:1) pour donner 13% de 4 cis (0.78 g) et 30% de 4 trans (1.82 g). 4 cis ν_{\max} 3567 cm⁻¹ (c 2.7 g/l); 4 trans ν_{\max} 3629, 3602 cm⁻¹ (c 2.5 g/l); les alcools **4** ont été acétylés. 4 Ac cis: ν_{\max} 2940 (f), 1740 (f), 1440 (fa), 1375 (m), 1250 (f), 1070 (m), 1015 (f), 905 (fa), 820 (fa) cm⁻¹. δ : 1.4-2.6 (11H, m; à 2.10, s, OAc), 3.85 (4H, m), 4.73 (1H, t, J = 8.2 Hz, H-4). Trouvé: C, 60.14; H, 8.20. C₁₀H₁₈O₄. Calc. C, 59.96; H, 8.05. 4 Ac trans ν_{\max} 2935 (f), 2870 (m), 1732 (f), 1446 (fa), 1368 (m), 1235 (f), 1080 (m), 1020 (f), 940 (fa), 875 (m), 815 (fa) cm⁻¹. δ : 1.3-2.7 (11H, m; à 2.03, s, OAc), 3.85 (4H, m), 5.00 (1H, d.d., J₁ = 6.0 Hz, J₂ = 1.0 Hz, H-4). Trouvé: C, 60.04; H, 8.21. C₁₀H₁₈O₄. Calc. C, 59.96; H, 8.05%. L'isomérisation de 4 trans (5 mg) dans 1 ml de dichlorométhane en présence de 5 mg de chlorure d'aluminium conduit après 20 min à 4 cis avec 95% de rendement en CPV.

Acétoxy-4 méthyl-7 dioxa-1,6 spiro[4.5]décanes **5a** Ac et **5b** Ac

La photolyse de 4.2 g (24.4 mM) de **3b** cis + trans (1/4) dans 500 ml de benzène durant 12 h conduit à un mélange qui est directement acétylé puis séparé par chromatographie sur colonne (hexane-acétate d'éthyle: 10:1) pour donner 1.03 g (4.8 mM; 20%) de **5a** Ac et 0.335 g (1.6 mM; 7%) de **5b** Ac. **5a** Ac: ν_{\max} 2968 (m), 2930 (f), 1738 (f), 1440 (m), 1370 (f), 1240 (f), 1158 (fa), 1095 (m), 1070 (f), 1030 (f), 1000 (f), 928 (fa), 882 (fa) cm⁻¹. δ : 1.1-2.8 (14H, m; à 1.19, d, J = 6.3 Hz, CH₃); à 2.06, s, OAc), 3.68 (1H, m, H-7), 4.0 (2H, m, H-2); (C₆D₆) 1.05-2.5 (14H, m; à 1.08, d, J = 6.3 Hz, CH₃); à 1.67, s, OAc), 3.50 (1H, m, H-7, J₁ = 3.6 Hz, J₂ = 12.6 Hz, J₃ = 6.3 Hz), 3.85 (2H, m), 5.45 (1H, d.d., J₄₃ = 5.7 Hz, J₄₅ = 1.2 Hz). Trouvé: C, 61.54; H, 8.54. C₁₁H₁₈O₄. Calc. C, 61.66; H, 8.47%. **5b** Ac ν_{\max} 2930 (f), 1745 (f), 1440 (fa), 1370 (m), 1235 (f), 1120 (f), 1038 (f), 975 (fa), 850 (fa); δ : 1.20-2.6 (14H, m; à 1.27, d, J = 6.3 Hz, CH₃); à 2.10, s, OAc), 3.9 (3H, m), 4.95 (1H, t, J = 6.6 Hz); (C₆D₆) 1.20-2.20 (14H, m; à 1.25, d, J = 6.6 Hz, CH₃); à 1.73, s, OAc), 3.55 (1H, m, H-2), 3.86 (2H, m, H-2' + H-7), 4.85 (1H, t, J = 7.5 Hz). Trouvé: C, 61.85; H, 8.35. C₁₁H₁₈O₄. Calc. C, 61.66; H, 8.47%.

Acétoxy-4 méthyl-7 dioxa-1,6 spiro[4.5]décanes **5d** Ac

La réduction¹⁰ avec LiAlH₄ de 0.214 g (1.0 mmol) de **5a** Ac donne le mélange des alcools **5a** + **5d** dans les proportions de un sixième (calculées par CPV, DEGS, 15%, 3 m). Le mélange résiduel de **5a** + **5d**, dissous dans CH₂Cl₂ (1 ml), est traité avec 0.03 g de AlCl₃ pendant 20 min. Après évaporation du solvant, le produit brut est acétylé puis purifié par chromatographie sur colonne (éluant: hexane-acétate d'éthyle: 4:1) donnant 0.18 g (0.84 mmol; 84%) de **5d** Ac. Eb 75° (température du bain d'air)/2 mm Hg. ν_{\max} 2935 (m), 1735 (f), 1433 (fa), 1367 (m), 1235 (f), 1070 (m), 1000 (f), 955 (fa) cm⁻¹. δ : 1.18 (3H, d, J = 6.3 Hz, CH₃), 1.25-2.60 (11H, m; à 2.11, s, OAc), 3.9 (3H, m), 4.76 (1H, t, J = 6.6 Hz, H-4); (C₆D₆) 1.05-2.30 (14H, m; à 1.09, 3H, d, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.73, s, OAc), 3.40-4.15 (3H, m; à 3.93, m, H-7), 4.85 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-4).

Acétoxy-4-méthyl-7 dioxo-1,6 spiro[4.5]decane 5c Ac

La distillation sous vide (70°C (température du bain d'air)/2 mm Hg) de 0.15 g de 5b Ac donne 0.11 g (73%) de 5c Ac. 5c Ac: ν_{\max} 2940 (m), 1730 (f), 1435 (fa), 1365 (m), 1236 (f), 1190 (fa), 1070 (f), 1025 (f), 915 (fa), 845 (fa) cm^{-1} . δ 1.10 (3H, d, J = 6.3 Hz, CH₃), 1.15–2.75 (11H, m; à 2.04, s, OAc), 3.60–4.23 (3H, m; à 3.85, m, H-7), 5.00 (1H, d.d., J₄₃ = 6.2 Hz, J_{45'} = 1.7 Hz, H-4); (C₆D₆) 1.0–2.6 (14H, m; à 1.08, d, J_{CH₂} = 6.3 Hz, CH₂); à 1.68, s, OAc), 3.80 (3H, m), 5.33 (3H, d.d., J₄₃ = 7.6 Hz, J_{45'} = 1.7 Hz, H-4).

La réduction de 5c Ac dans les mêmes conditions opératoires qu'avec 5a Ac donne uniquement l'alcool 5c qui ne subit aucune isomérisation en 5b avec AlCl₃. L'alcool 5c réacétylé conduit uniquement au produit de départ 5c Ac.

 α -Furyl-1 acétoxy-4 butane 6

On chauffe en tube scellé à 300°C durant 3 h 0.25 g (1.25 mmol) de 4 Ac trans dans 5 g d' α -méthyl-naphtalène. La séparation des produits de pyrolyse est réalisée par chromatographie sur colonne pour permettre l'isolement de 0.033 g (0.17 mmol) de 6. Eb 50°/12 mm Hg. Rdt = 14%. Le même composé 6 est obtenu par pyrolyse de 4 Ac cis avec 10% de rendement. 6: ν_{\max} 2950 (f), 2860 (m), 1740 (f), 1600 (fa), 1510 (fa), 1450 (fa), 1370 (m), 1245 (f), 1150 (fa), 1045 (m), 800 (fa), 735 (f) cm^{-1} . δ (60 MHz, CCl₄) 1.60 (4H, m), 1.96 (3H, s, OAc), 2.62 (2H, m), 4.02 (2H, m), 5.95 (1H, d, J = 4.0 Hz), 6.25 (1H, m), 7.35 (1H, d, J = 2.0 Hz). Le produit s'est dégradé lors de l'élimination du solvant de RMN par microdistillation.

Dioxo-1,6 spiro[4.5]decanone-4 7a

A 17.8 g (0.1 M) de complexe CrO₃-pyridine dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂, sont ajoutés 1.6 g (0.01 M) de 4 cis + trans (2:5) dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂. Le mélange est traité selon le procédé d'oxydation précédemment décrit pour 3a. On obtient 0.93 g (0.006 M; 60%) de 7a. Eb 60°/1.5 mm Hg. ν_{\max} 2940 (m), 1730 (f), 1440 (fa), 1400 (fa), 1120 (m), 1035 (f), 965 (f), 895 (m), 810 (m) cm^{-1} . δ 1.95–1.35 (6H, m), 2.48 (2H, m), 3.70 (2H, m), 4.14 (2H, d.d., J₂₃ = 7.8 Hz, J_{25'} = 5.4 Hz). Trouvé: C, 61.64; H, 7.86. C₈H₁₂O₃. Calc. C, 61.52; H, 7.75%.

Méthyl-7 dioxo-1,6 spiro[4.5]decanone-4 (E) 7b

Selon un procédé analogue, on obtient à partir de 0.108 g (0.63 mmol) de 5a + 5d et après chromatographie sur colonne (hexane-éther 5:1), 0.082 g (0.48 mmol; 76%) de 7b (E). Eb 50°/1.5 mm Hg; ν_{\max} 2945 (m), 1755 (f), 1445 (fa), 1385 (fa), 1220 (m), 1170 (m), 1118 (f), 1045 (f), 1005 (f), 970 (fa), 925 (fa), 890 (fa) cm^{-1} . δ 1.05 (3H, d, J = 6.3 Hz, CH₃), 1.74 (6H, m), 2.50 (2H, m, H-3), 3.79 (1H, m, J₇₈ = 2.5 Hz, J₇₉ = 9.3 Hz, J_{7-CH₃} = 6.3 Hz, H-7), 4.25 (2H, m, H-2). Trouvé: C, 63.64; H, 8.62. C₈H₁₄O₃. Calc. C, 63.51; H, 8.29%.

Méthyl-7 dioxo-1,6 spiro[4.5]decanone-4 (Z) 7b

Selon le même procédé, on obtient à partir de 0.086 g (0.5 mmol) de 5c et après chromatographie sur colonne (hexane-éther: 5:1) 0.045 g (0.26 mmol; 53%) de 7b (Z). ν_{\max} 2930 (f), 1763 (f), 1440 (m), 1385 (m), 1265 (fa), 1200 (fa), 1180 (f), 1090 (m), 1022 (f), 998 (m), 953 (m), 933 (fa), 873 (fa), 855 (m) cm^{-1} . δ 1.14 (3H, d, J = 6.5 Hz, CH₃), 1.75 (6H, m), 2.53 (2H, m, H-3), 3.89 (1H, m,

J₇₈ = 2.4 Hz, J₇₉ = 13.5 Hz, J_{7-CH₃} = 6.5 Hz, H-7), 4.13 (2H, d.d., J₁ = 10.0 Hz, J₂ = 5.7 Hz). Trouvé: C, 64.18; H, 8.42. C₈H₁₄O₃. Calc. C, 63.51; H, 8.29%.

Dioxo-1,6 spiro[4.5]decanone 8a

A un mélange de 0.5 g (3.2 mmol) de cétone précédente 7a et de 0.52 g d'hydrate d'hydrazine (10 mmol) sont ajoutés 4 ml de diéthylène glycol contenant 0.63 g (10 mmol) de potasse. On porte à reflux durant 1.5 h. Après élimination des produits volatils, le distillat est neutralisé (HCl 3N) puis extrait à l'éther. Après traitement habituel de purification sur colonne chromatographique (hexane-éther: 10:1), on obtient 0.185 g (1.3 mmol; 41%) de 8a. Eb 50°/14 mm Hg. Les constantes physiques et spectrales sont en accord avec Ref. 11. MS (Varian Mat CH5): *m/e* 142 (M⁺ = C₈H₁₄O₂) 24%; 112, 12%; 101, 25%; 100, 13%; 97, 16%; 87, 100%; 86, 28%; 84, 57%; 70, 13%; 57, 16%; 56, 32%; 55, 40%.

Méthyl-7 dioxo-1,6 spiro[4.5]decanone (E) 8b

On traite 0.258 g (1.5 mmol) de 7b (E) avec 0.317 g (1.7 mmol) dans 10 ml d'éthanol sec de tosylhydrazine à reflux durant 2 h. Le produit réactionnel est réduit avec 0.163 g (2.6 mmol) de NaBH₄CN selon Ref. [12] et le mélange brut est chauffé à reflux avec 0.84 g (6 mmol) NaOAc dans 5 ml d'éthanol. Le mélange est évaporé et le résidu extrait au dichlorométhane, lavé, séché. Comme 8b (E) se dégrade sur colonne chromatographique, le produit brut est directement analysé par CPV-SM. L'un des pics du chromatographe qui représente 30% du mélange, a un spectre de masse identique à celui du produit naturel. (Col, OV-1, 3%, He; VG micromass 70-70 F, -70 eV).

Remerciements—Nous remercions le Dr. W. Francke pour l'envoi des spectres détaillés de RMN et de masse pour ce composé.

BIBLIOGRAPHIE

- W. Francke, G. Hindorf et W. Reith, *Naturwissenschaften* **66**, 618 (1979).
- W. Francke, G. Hindorf et W. Reith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 862 (1978).
- C. Bernasconi, L. Cottier et G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **107** (1977).
- L. Cottier, G. Descotes, M. F. Grenier et F. Metras, *Tetrahedron*, à paraître.
- G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, *Tetrahedron Letters* **1847** (1979).
- J. Collins, W. W. Hess et F. J. Franc, *Ibid.* **3363** (1968).
- M. Coblenz, Thèse, Lyon (1961).
- G. Mabilon, L. Cottier et G. Descotes, non publié.
- W. Francke, G. Hindorf et W. Reith, *Naturwissenschaften* **66**, 619 (1979).
- L. F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, p. 585. Wiley, New York (1967).
- V. M. Micovic, S. Stojic, M. Bralovic, S. M. Ladenovic, D. Jeremie et S. Steganovic, *Tetrahedron* **25**, 985 (1969).
- V. Nair et A. K. Sinherbabu, *J. Org. Chem.* **43**, 5013 (1979).