

REACTION DES ORGANOLITHIENS AVEC L'ÉTHOXY-5 DIHYDRO-2,5 FURANNONE-2.
PRÉPARATION DE Δ-2 BUTÉNOLIDES DISUBSTITUÉS SUR LE CARBONE-4.

FRANCISCA WELBANEIDE LUNA MACHADO-ARAÚJO et JACQUES GORE

Laboratoire de Chimie Organique 1, ERA 611 du CNRS, Université Claude
Bernard Lyon I, Bâtiment 308, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918,
69622 Villeurbanne Cédex, France.

(Received in France 7 April 1982)

Résumé - Les organolithiens réagissent avec l'éthoxy-5 dihydro-2,5 furanone-2 1, aisément obtenue par photoxydation du furfural, pour conduire sélectivement, soit à des hydroxy-5 dihydro-2,5 furannes 4, soit à des éthoxy-5 dihydro-2,5 furannes 5 disubstitués sur le carbone 5 ; l'orientation de la réaction dépend étroitement du solvant (THF ou éther éthylique) utilisé. L'oxydation des héli-acétals 4 permet ensuite d'obtenir des Δ-2 buténolides disubstitués sur le carbone 4.

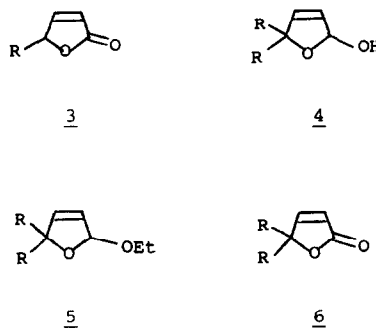
Abstract - Organolithium react with 5-ethoxy 2,5 dihydro-furan-2-one 1, easily obtained by photoxydation of furfural, leading selectively to 5-hydroxy-2,5-dihydro-furans 4 or to 5-ethoxy-2,5 dihydro-furans 5 disubstituted on carbon 4 ; the oxydation of the héli-acetals 4 transforms them with good yields in Δ-2 butenolides disubstituted on carbon 4.

Il est maintenant bien connu que l'oxydation photosensibilisée du furfural en solution dans un alcool conduit à l'éthoxy-4 Δ-2 buténolide 1 (ou éthoxy-1 dihydro-2,5 furannone-2) (1) hydrolysable en milieu acide en hydroxy-4 Δ-2 buténolide 2 (ou hydroxy-5 dihydro-2,5 furannone-2, ou acide maléaldéhydique, ou acide Δ-formyl acrylique cis) (2). Plus récemment, il a d'ailleurs été montré que cette photoxydation pouvait conduire, soit à 1, soit à 2 en fonction des conditions opératoires (3).



Nous avons précédemment décrit que la réaction des organolithiens avec l'hémiacétal 2 constituait une voie d'accès à des Δ-2 buténolides 3 mono-substitués sur le carbone 4 par des groupes divers (alkyles primaires, secondaires et tertiaires, vinyl, alkynyl, phényl) (4). Cette synthèse des lactones insaturées 3 en deux étapes à haut rendement à partir du furfural apparaît plus efficace que la plupart des méthodes récemment publiées (5).

Dans ce mémoire, nous décrirons la réaction de divers organolithiens avec l'acétal 1 qui conduit, en fonction du solvant utilisé, soit à des hydroxy-2 dihydro-2,5 furannes 4, soit à des éthoxy-2 dihydro-2,5 furannes 5 disubstitués sur le carbone 5. L'oxydation chromique des héli-acétals 4 constitue alors une nouvelle voie d'accès aux Δ-2 buténolides 6 disubstitués sur le carbone 4.



I. **Résultats expérimentaux.**

La nature du composé obtenu lors de l'addition d'un organolithien sur l'acétal 1 va être fonction du solvant utilisé (THF ou

éther) et en partie de celui dans lequel l'organolithien est commercialisé ou préparé, et qui est, soit un alcane (n-BuLi, s-BuLi, t-BuLi), soit l'éther (MeLi, dilithio-1,4 butane préparé selon (6)), soit un mélange 70/30 de benzène et d'éther (ØLi). En règle générale, les réactions décrites ci-dessous ont été effectuées sur des solutions de 10^{-2} moles de 1 dans 60 ml de THF ou d'éther. Deux équivalents molaires de l'organolithien ont été additionnés dans son solvant d'origine ce qui représente selon les cas entre 5 et 10 ml de ce dernier. Dans ce qui va suivre, il ne sera mentionné que le solvant principal de la réaction (THF ou éther).

1) Réactions dans le tétrahydrofuranne.

Cette réaction, dont les résultats sont consignés dans le tableau 1, conduit uniquement ou majoritairement aux hémicétals 4

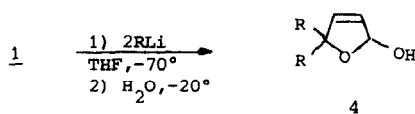
isolable par chromatographie sur colonne de silice. En général, la quantité de produit brut ne représente que 50 à 70 % de la masse attendue certains composés formés devant être solubles dans l'eau utilisée pour l'hydrolyse.

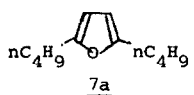
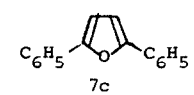
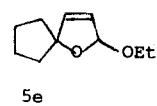
La réaction du méthyllithium doit d'ailleurs être suivie d'un traitement par une solution saturée de chlorure de sodium, le lactol 4d paraissant lui aussi particulièrement soluble dans l'eau (l'hydrolyse à l'eau pure se traduit par un rendement de 10 %).

- la réaction du t-butyllithium a conduit, d'après la chromatographie sur couche mince, à un mélange complexe dont l'étude n'a pas été entreprise.

- l'acidification après hydrolyse des phases aqueuses n'a pas permis d'isoler d'autres composés définis dans les deux cas où elle a été tentée (BuLi et ØLi).

Tableau 1.



Organolithien	Rdt <u>1</u> → <u>4</u>	Autres Produits isolés
n-C ₄ H ₉ Li	<u>4a</u> R = nC ₄ H ₉ 55 %	 <u>7a</u> 5 %
s-C ₄ H ₉ Li	<u>4b*</u> R = sC ₄ H ₉ 30 %	
C ₆ H ₅ Li	<u>4c</u> R = C ₆ H ₅ 57 %	 <u>7c</u> 12 %
CH ₃ Li	<u>4d</u> R = CH ₃ 68 %	
Li-(CH ₂) ₄ -Li	<u>4e</u> R = -(CH ₂) ₄ - 21 %	 <u>5e</u> 11 %

* mélange de diastéréoisomères visualisés par RMN.

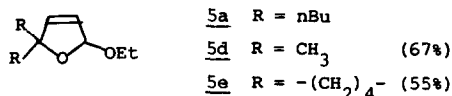
- elle nécessite la mise en jeu de deux équivalents d'organolithiens pour être complète. La réaction d'un seul équivalent de butyllithium s'est en effet traduite par l'obtention en quantités approximativement égales de 1 et de 4a. On ne peut donc par cette réaction introduire deux groupements R différents par deux additions successives de deux organolithiens.

- Comme mentionné dans le tableau 1, le lactol 4 est accompagné dans certains cas de sous-produits: furannes disubstitués en 1,5 7 ou acétal 5. Dans certains cas (sBuLi, MeLi) 4 a été le seul produit

2) Réactions dans l'éther.

La réaction du méthyllithium (2 équivalents) et du dilithio-1,4 butane (1 équivalent) avec l'acétal 1b a été effectuée à -70° dans l'éther. L'hydrolyse à -20°, dans les conditions utilisées précédemment (eau pure) se traduit par une perte considérable de produit (on ne récupère que 20 % environ de la quantité attendue). Par contre, si cette hydrolyse est effectuée par une solution d'acide chlorhydrique à 2 % de manière à amener le milieu à pH = 1 (addition à -20°, puis agitation 30 minutes à

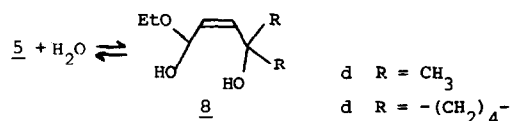
température ambiante), on peut isoler après traitement les acétals 5d et 5e avec les rendements indiqués ci-dessous.



La purification de 5e a pu être effectuée sans problème par chromatographie sur colonne d'alumine neutre. Cette technique est contre-indiquée dans le cas de 5d qui peut être isolé pur par distillation sous vide partiel. En effet, les tentatives effectuées pour isoler 5d par chromatographie sur alumine neutre ont conduit à des mélanges de ce composé et d'un autre, responsable en infra-rouge d'une bande très intense à 3400 cm⁻¹ et en RMN d'un singulet large vers 2,3 ppm correspondant à deux hydrogènes échangeables. Les spectres observés s'apparentent alors étroitement à ceux du produit obtenu avec un faible rendement lors des réactions effectuées dans l'éther et non suivies d'une hydrolyse acide.

Il convient d'ailleurs de remarquer que la CCM sur silice du produit brut indique deux taches principales (R_F : 0,5 et 0,1 ; éluant : éther de pétrole-éther 50/50). Une séparation par CCM préparative a conduit à deux fractions possédant des spectres IR et de RMN très voisins et semblables à ceux du mélange initial et montrant les deux mêmes taches principales en CCM analytique. De plus, le spectre RMN de la fraction de R_F = 0,1 se simplifie si on laisse la solution reposer quelques jours à température ambiante pour devenir semblable à celui de 5d isolé pur par distillation (on voit simultanément apparaître des gouttelettes d'eau sur les parois du tube).

Tous ces faits ne peuvent s'interpréter que par l'existence d'une transformation aisée et réversible de l'acétal 5d et de l'hémiacétal 8d. Ce dernier serait le produit primaire de la réaction et serait cyclisé, soit rapidement en milieu acide, soit lentement en milieu neutre. Par contre, en présence de l'eau adsorbée sur alumine l'acétal 5d serait partiellement transformé en hémiacétal 8d.



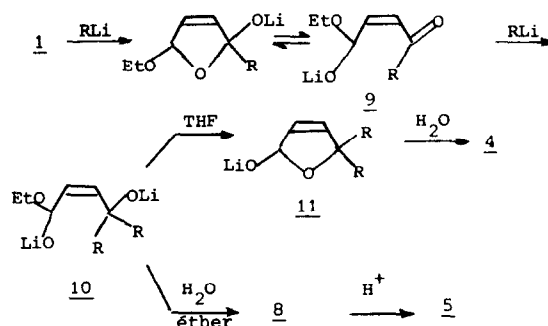
La perte importante de produit observée quand l'hydrolyse est effectuée à l'eau pure peut en conséquence être justifiée par la solubilité probable du diol 8d dans l'eau. Le fait que la même perte soit constatée dans l'autre série montre que 8 est dans les deux cas le produit primaire de la réaction et qu'il se cyclise en milieu acide en acétal 5. Les raisons pour lesquelles cette dernière réaction apparaît réversible en série diméthylée sont toutefois difficilement explicables.

Cette réaction dans l'éther des organolithiens avec l'acétal 1 ne conduit à des résultats nets que lorsque le lithien est préparé dans ce même solvant. En effet, la réaction du butyllithium (en solution dans l'hexane) avec 1 dans les conditions décrites ci-dessus (-70°, solvant : éther, hydrolyse par HCl dilué) a conduit à un mélange complexe de composés dont le spectre RMN ne présentait plus de protons éthyléniques et dont en conséquence 5a était totalement absent. Ce composé peut toutefois être obtenu avec un rendement modeste (35 %) si la solution commerciale de butyllithium est agitée 24 heures avec deux fois son volume d'éther.

Ce fait est vraisemblablement la conséquence d'un changement progressif de la structure de l'organométallique et notamment de son degré d'association et de solvation (7). Il est difficile à justifier en l'absence de données précises concernant la structure du butyllithium dans les différents solvants utilisés.

II) Interprétation des résultats.

Les résultats mentionnés ci-dessus ont montré que la réaction des organolithiens avec l'acétal 1 pouvait être sélectivement orientée en fonction de la nature du solvant, soit vers les acétals 5, soit vers les hémis-acétals 4. Ils peuvent s'interpréter par le schéma réactionnel représenté ci-dessous :

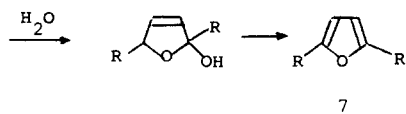
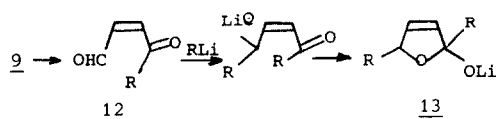


Une première addition de l'organolithien conduit à 9 qui s'avère assez stable dans les conditions expérimentales (-70°) pour être le siège d'une addition sur le carbonyle cétonique avant que ne se produise une élimination conduisant à un céto-aldéhyde 12. Cette stabilité de 9 peut être expliquée par le fait que 12 est un vinylogue de composé α -dicarbonylé et que sa formation est ralentie par des facteurs électroniques (apparition de deux carbones électroniquement déficients en position vicinale). L'addition sur 9 d'une seconde molécule d'organolithien conduit au dialcoolate 10 dont l'évolution va dépendre du solvant. En effet, il a été démontré, principalement par des méthodes spectrales, que le THF était meilleur complexant du cation lithium que l'éther éthylique et qu'il était en conséquence plus apte à dissocier les paires d'ions dans lesquelles ce cation est engagé (8). Ce fait était d'ailleurs prévisible au vu de la comparaison du pouvoir donneur (9a) et de la constante diélectrique (9b) des deux solvants.

* Dans le THF, qui possède un pouvoir dissociant assez fort vis à vis des fonctions alcoolates de lithium de 10, une élimination doit se produire au cours du reheuffement du milieu réactionnel ; elle mène à l'alcoolate 11 dont l'hydrolyse donne le lactol 4.

* Dans l'éther, par contre, l'intermédiaire 10 est plus stable à cause d'une moindre ionisation des liaisons oxygène-lithium. Son hydrolyse fournit alors le diol 8 qui est cyclisé en acétal 5 lors du traitement acide.

Par ailleurs, il convient de noter que la préservation de 9 n'est pas totale ; le céto-aldéhyde 12 formé en petites quantités est attaqué par l'organolithien au niveau de la fonction aldéhyde pour conduire à 13 qui est hydrolysé puis transformé en furanne 7 disubstitué en 2,5.



Le rôle du caractère dissociant du solvant dans l'orientation de la réaction vers les hémiacétals 4 ou les acétals 5 a pu être confirmé par une expérience complémentaire.

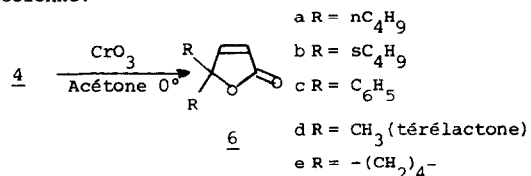
La formation des lactols 4 dans le THF pouvant être imputée à une ionisation des liaisons Oxygène-lithium de l'intermédiaire 10, il était concevable de pouvoir obtenir le même résultat dans l'éther en ajoutant au milieu réactionnel un co-solvant comme le HMPT susceptible, en complexant le cation lithium, de provoquer un accroissement des charges négatives au niveau des atomes d'oxygène.

La réaction du dilithio-1,4 butane a donc été effectuée dans un mélange 90/10 d'éther et de HMPT à -70° et elle a été suivie d'une hydrolyse à l'eau pure. Dans ces conditions, le lactol 4e a été isolé après chromatographie sur colonne de silice avec un rendement voisin de 50 % accompagné d'environ 10 % de l'acétal 5a. L'augmentation à 20 % de la quantité de HMPT n'a malheureusement pas pour effet de faire disparaître ce dernier composé ; elle se traduit par une polymérisation intensive provoquée vraisemblablement par une trop forte basicité du milieu réactionnel.

Ces conditions (éther + 10 % de HMPT) sont donc celles qui ont permis d'obtenir le spiro-lactol 4e avec les rendements les plus satisfaisants.

III) Oxydation des hémiacétals 4 en Δ -2 buténolides 6.

Les cinq hémiacétals 4 précédemment obtenus ont été oxydés par le réactif de Jones dans l'acétone à 0° (10). Dans tous les cas, la lactone insaturée 6 a été obtenue avec des rendements pratiquement quantitatifs après une rapide purification par chromatographie sur colonne.



Ces lactones 6 sont donc accessibles en trois étapes à partir du furfural, le rendement global étant compris entre 40 et 50 %. La méthode ci-dessus décrite est par conséquent plus rapide que celles précédemment proposées (3) (11) (12) (13).

PARTIE EXPERIMENTALE.

- Abréviations utilisées dans la description des spectres de RMN : s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet ; M : massif.

- Description des spectres de masse à 70 eV : m/e (%).

Réaction dans le THF de deux équivalents molaires d'organolithiens avec l'acétal 1.

A une solution dans 60 ml de THF de $7,8 \times 10^{-3}$ mole (1g) de 1, refroidie à -70° et maintenue sous atmosphère d'azote, on ajoute goutte à goutte en agitant $1,56 \times 10^{-2}$ mole d'organolithien en solution dans son solvant d'origine. Le milieu réactionnel, qui prend une couleur jaune orangé, est agité pendant une heure à -70°C . On laisse alors la température remonter à -20°C et on hydrolyse, par addition de 10 ml d'eau glacée. Après retour à température ambiante, on extrait à l'éther (100 ml) et la phase organique est lavée à l'eau (3x15 ml), séchée sur sulfate de magnésium et évaporée.

Hydroxy-2 di-n-butyl-5,5 dihydro-2,5 furanne (hémiacétal 4a).

Purifié par chromatographie sur colonne d'alumine basique éluée avec un mélange d'éther de pétrole : éther (70 : 30).

Rdt : 55 %

IR : 3400, 3080, 2950, 2942, 2860, 1460, 1015.

RMN (CDCl_3) δ ppm : 5,95 (d ; J=8Hz ; 1H), 5,9 (d ; J=5,9Hz ; 1H), 5,7 (d ; J=5,9Hz ; 1H), 3,2 ((d ; J=8Hz ; 1H), 1,75-1,05 (M ; 12H) 0,9 (t ; J=6Hz ; 6H).

Ce spectre met en évidence l'existence d'un couplage de 8 Hz entre le proton de l'hydroxyle et celui porté par le carbone 2. Ce couplage inhabituel et exceptionnellement fort a été vérifié par échange à l'eau lourde et double résonance. Il n'a pas été relevé dans le spectre des autres hémiacétals 4 décrits ci-dessous.

Masse : 181(13), 141(100), 123(9), 99(11), 95(23), 81(30), 57(12), 55(10).

Hydroxy-2 di-s-butyl-5,5 dihydro-2,5 furanne (hémiacétal 4b).

Isolé par chromatographie sur colonne d'alumine neutre, éluée avec un mélange d'éther de pétrole éther (15 : 85).

Rdt : 30 %

IR : 3400, 3080, 2975, 2940, 2880, 1460, 1380, 1090, 1010.

RMN (CDCl_3) δ ppm : 6,0 (m, 1H), 5,8 (m, 2H) 1,7 (M, 3H) 1,25-0,8 (M 16H).

La complexité du spectre est due à la présence d'un mélange de diastéréoisomères.

Masse : 198 M^+ (2), 181(3), 151(12), 141(100), 123(17), 99(15), 95(44), 85(20), 81(18), 57(28), 55(15), 43(16) 41(19).

Hydroxy-2 diphényl-5,5 dihydro-2,5 furanne (hémiacétal 4c).

Purifié par recristallisation dans un mélange hexane-chloroforme (30 : 70) du solide obtenu après évaporation du solvant.

Rdt : 57 % F = 113-114°

IR (CHCl_3) : 3570, 3400, 3080, 3060, 3010, 2930, 2860, 1680, 1600, 1490, 1424, 1415.

RMN (CDCl_3) δ ppm : 7,9(M, 10H), 6,65 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 6,25 (s.l ; 1H), 5,98 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 2,5 (s.l. ; 1H).

Masse : 238 M^+ (17), 220(5), 209(8), 191(12), 161(44), 133(100), 115(25), 105(51), 77(24), 55(21).

Hydroxy-2 diméthyl-5,5 dihydro-2,5 furanne (hémiacétal 4d).

Produit non purifié, les spectres ne révélant pas la présence d'impuretés majeures.

Rdt : 62 %

IR : 3400, 3086, 2980, 2940, 2880, 1450, 1380, 1365, 1345, 1235, 1190, 1090, 1015.

RMN (CDCl_3) δ ppm : 6,12 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 6,05 (s.l. ; 1H), 5,7 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 3,9 (s.l. ; 1H), 1,40 (s ; 3H), 1,28 (s ; 3H).

Hydroxy-2 oxa-1 spiro(4,4) nonène-3 (hémiacétal 4e).

Isolé par chromatographie sur colonne de silice éluée avec un gradient de solvant de concentration croissante (éther de pétrole : éther 50 : 50 jusqu'à éther pur). Rdt 21 %

IR : 3400, 3080, 2960, 2940, 2880, 1625.

RMN (CDCl_3) δ ppm : 6,06 (m, 2H), 5,75 (m ; 1H), 1,75 (s.l., 8H), 2,0 (s.l. ; 1H)

Masse : 140 M^+ (35), 123(60), 122(35), 111(62), 96(100), 94(95), 84(38), 83(60), 55(30), 40(75).

Réactions dans l'éther de deux équivalents molaires d'organolithiens avec l'acétal 1.

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour la réaction dans le THF à la différence que le milieu réactionnel reste clair pendant toute la réaction à -70° .

L'hydrolyse est alors effectuée en ajoutant à -20° une solution à 2% de HCl jusqu'à obtention d'un pH = 1. On laisse revenir à température ambiante (développement d'une couleur rouge), décante, lave la phase organique à l'eau (3x15 ml) et sèche sur SO_4Mg . On distille

l'éther (à pression normale) avec une colonne de 20 cm.

Ethoxy-2 diméthyl-5,5 dihydro-2,5 furanne (acétal 5d).

Distillé sous 0,05 mm de mercure en refroidissant le ballon récepteur.

Rdt : 67%.

IR : 3090, 2980, 2930, 2870, 1470, 1375, 1360, 1352, 1330, 1230, 1180, 1080, 1010.

RMN (CDCl₃) δppm: 6,1 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 5,7 (s ; 1H), 5,73 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 3,6 (m ; 2H) 1,39 (s ; 3H), 1,3 (s ; 3H), 1,24 (t ; J=5,6Hz ; 3H).

Masse : 142 M⁺ (2), 141(9), 127(21), 113(10), 99(42), 97(100), 71(15), 69(22), 67(11), 55(12).

Ethoxy-2 oxa-1 spiro(4,4) nonène-3 (acétal 5e).

Isolé par chromatographie sur colonne d'alumine neutre éluée avec un mélange éther-pentane (30 : 70).

Rdt : 55%

IR : 3080, 2960, 2940, 2870, 1625, 1440, 1370, 1355, 1120, 1080, 1020.

RMN (CDCl₃) δppm : 6,05 (dxd ; J=5,8 et 1,5Hz ; 1H), 5,7 (s.l. ; 1H), 5,67 (dxd, J:5,8 et 1,5Hz ; 1H), 3,6 (m ; 2H), 1,72 (M ; 8H), 1,04 (t, J:6,8Hz ; 3H).

Ethoxy-2 di n-butyl-5,5 dihydro-2,5 furanne (acétal 5a).

0,5 g (0,0039 mole) de 1b ont réagi dans 30 ml d'éther anhydre à -70°C, sous atmosphère d'azote, avec une solution de 0,0078 mole de BuLi dans 4,2 ml d'hexane qui a été agitée dans 10 ml d'éther anhydre pendant 24 heures à température ambiante. De la même façon que pour la préparation de 5d et 5e le milieu réactionnel a été hydrolysé avec une solution de HCl à 2%, jusqu'à pH = 1. Après les traitements habituels, le brut réactionnel obtenu a été chromatographié sur colonne d'alumine neutre éluée avec le mélange éther de pétrole : éther (85:15).

Rdt : 38 %

IR : 3080, 2960, 2940, 2880, 2875, 1625, 1465, 1378, 1350, 1010.

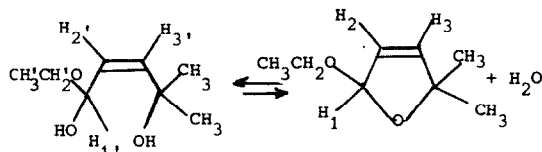
RMN (CDCl₃) δppm: 5,96 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 5,71 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 5,70 (s ; 1H), 3,95-3,4 (m ; 2H), 1,75-1,25 (M, 12H), 1,2 (t ; J=6Hz ; 3H), 0,88 (t mal résolu ; 6H).

Masse : 196(3), 18(22), 169(4), 141(70), 139(32), 111(100), 97(35), 95(25), 85(54), 81(29), 71(14), 57(45), 55(48).

Réaction du méthyllithium sur 1 dans l'éther suivie d'une hydrolyse à l'eau pure.

Cette réaction conduit en faible quantité (140 mg

à partir de 500 mg de 1b) à un mélange de 1'éthoxy-2 diméthyl-5,5 dihydro-2,5 furanne (acétal 5d) et de la forme hydratée ouverte 8d. Isolé par chromatographie (140 mg à partir de 500 mg de 1b) sur colonne d'alumine neutre éluée avec un gradient de concentration croissante d'un mélange d'éther : pentane (60:40) jusqu'à éther pur.



5d

8d

IR : 3400, 2970, 2900.

RMN (CDCl₃) : 6,05 (m, H₂+H₂, ou H₃+H₃, et H₁+H₁), 5,73 (d, J=6Hz, H₂+H₂, ou H₃+H₃), 4,67 (s, H₂O), 3,72 et 3,5 (2q, J=7Hz), -OCH₂ et -OCH₂, 2,68 (s large, deux OH 5d), 1,39 (s, CH₃ 5d+8d), 1,33 (s, CH₃ 5d+8d), 1,24 et 1,21 (2t, J=7Hz) -OCH₂CH₃ et -OCH₂CH₃.

Masse : 142(2), 141(8), 127(24), 113(8), 99(47), 97(100), 74(35), 71(12), 69(23), 67(9), 59(56), 55(10).

Oxydation des hémiacétals 4 par le réactif de Jones. Obtention des Δ-2 buténolides 6.

A une solution dans 20 ml d'acétone de 10⁻³ mole d'un hémiacétal 4, refroidie à 0°C et maintenue sous agitation, on ajoute goutte à goutte 7x10⁻⁴ mole (0,5 ml) du réactif de Jones (1,24 M en solution aqueuse). Après l'addition, le milieu réactionnel est agité pendant une demi-heure, l'excès de réactif étant ensuite détruit par addition de l'alcool isopropylique. On ajoute de l'éther (50 ml) et on lave à l'eau (3x8 ml). La phase organique, incolore, est alors séchée sur MgSO₄ puis chromatographiée sur colonne de silice (éluant : éther, éther de pétrole 30/70).

di-nbutyl-4,4 Δ-2 buténolide 6a.

Rdt : 96%

IR : 3080, 2960, 2940, 2870, 1755, 1605, 1460, 1380, 1200, 1135, 1000.

RMN (CDCl₃) δppm : 7,25 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 5,95 (d ; J=5,8Hz ; 1H) 1,75 (t ; J=6Hz ; 4H) 1,27 (m ; 8H) 0,90 (t ; J=6Hz ; 6H).

Masse : 196 M⁺ (5), 181(1), 167(2), 154(6), 153(6), 140(18), 139(31), 111(100), 97(30), 85(14), 55(29).

di-sec-butyl-4,4 Δ-2 buténolide 6b.

Rdt : 96 %

RMN (CDCl₃) δppm: 7,25 (m ; 1H) 6,10 (d ; J=6Hz ; 1H) 2,0 (m ; 2H) 1,7-1,05 (M ; 4H) 0,93 (m ; 12H).

Note : le signal à 7,25 ppm permet de visualiser

deux diastéréoisomères prépondérants.

Masse : 196 M⁺ (0,8), 140(38), 125(40), 111

(100), 85(6), 83(6), 57(15), 55(14).

di-phényl-4,4 Δ-2 buténolide 6c.

Rdt = 94 %

F : 124-127°C (litt.108°) (5h)

IR (CHCl₃) : 3040, 1770, 1600, 1490, 1450, 1090, 1050.

RMN (CDCl₃) δppm: 7,92 (d ; J=5,8Hz ; 1H), 7,32 (s ; 10H), 6,17 (d, J=5,8Hz ; 1H).

Masse : 236 M⁺ (61) 191(14), 159(25), 147(18), 131(100), 115(14), 105(73), 103(41), 77(4).

diméthyl-4,4 Δ-2 buténolide 6d (téréolactone).

Rdt : 55 % (Rdt CPV 90%).

IR : 3110, 3080, 2980, 2930, 2870, 1750, 1605, 1465, 1365, 1275, 1195, 1130, 1010.

RMN (CCl₄) δppm: 7,30 (d ; J=6,5Hz ; 1H) 5,88 (d, J=6,5Hz ; 1H), 1,42 (s, 6H).

Masse : 112 M⁺ (28), 97(100), 69(76), 43(80).

Oxa-1 spiro(4,4) nonène-3 one-2 6e.

Rdt : 92 %

IR : 3105, 3080, 2960, 2875, 1750, 1603, 1435, 1330, 1155, 1072, 990, 940, 820.

RMN (CCl₄) δppm: 7,45 (d ; J=6Hz ; 1H) 5,92 (d ; J=6Hz ; 1H) 1,85 (s.1.8H)

Masse : 138 M⁺ (100), 110(18), 105(15), 94(50), 82(75), 81(82), 68(45), 67(43), 66(41), 55(27), 54(50), 53(20), 41(15), 40(22).

Remerciements : Ce travail, effectué dans le cadre de l'ATP du CNRS "Valorisation de la matière végétale" a été réalisé avec l'aide de J.SARTORETTI. F.W.L.MACHADO-ARAUJO remercie le gouvernement brésilien (CAPE&E) et l'Université de Fortaleza qui ont rendu possible son séjour en France.

REFERENCES

- 1) a) G.O.SCHENCK, *Annalen* 1953, 584, 156.
b) S.H.SCHROETER, R.APPEL, R.BRAMMER et G.O.SCHENCK, *Annalen*, 1966, 697, 42.
- 2) M.A.STEVENS, *USPat.* 2859-218 (1958) ; *Chem.Abstr.* 1959, 53, 10061.
- 3) a) I.L.DOERR et R.E.WILLETTE, *J.Org.Chem.* 1973, 38, 3878.
b) F.FARINA-PEREZ, M.V.MARTIN-RAMOS et M.C.PAREDES GARCIA, *Pat.esp.* 431794 ; *Chem.Abstr.* 1977, 87, 22418.
c) G.J.KOOMEN, F.V.ALEWIJK, D.BLOK et U.K.PANDIT, *Heterocycles* 1979, 12, 1535.
- d) F.W.MACHADO-ARAUJO, Thèse 3ème Cycle, Lyon, 1982.
- 4) F.W.MACHADO-ARAUJO et J.GORE, *Tetrahedron Letters*, 1981, 22, 1969.
- 5) a) Y.S.RAO, *Chem.Rev.* 1976, 76, 625.
b) A.A.AVETISYAN et M.T.DANGYAN, *Russian Chem.Rev.* 1977, 46, 643.
c) D.CAINE et A.S.FROBESE, *Tetrahedron Letters* 1978, 5167.
d) E.J.COREY et G.SCHMIDT, *Tetrahedron Letters* 1980, 21, 731.
e) J.P.VIGNERON et J.M.BLANCHARD, *Tetrahedron Letters*, 1980, 21, 1739.
f) M.M.MIDLAND et M.TRAMONTANO, *Tetrahedron Letters*, 1980, 21, 3549.
g) A.COWELL et J.K.STILLE, *Tetrahedron Letters*, 1979, 133.
h) P.CANNONE, M.AKSSIRA et G.LEMAY, *Tetrahedron Letters*, 1981, 22, 2611.
i) D.CAINE et T.L.SMITH, Jr *Synth.Comm.*, 1980, 751.
- 6) R.WEST et E.G.POCHOW, *J.Org.Chem.*, 1953, 18, 1739.
- 7) Quelques données ont été publiées concernant la structure du méthyllithium ; voir F.I.NEGISHI "Organometallics in Organic Synthesis" Vol.1 Wiley Interscience, New-York, 1980 et références citées.
- 8) Voir par exemple :
a) M.SZWARC "Ions and Ion pairs in organic reactions", Vol.1 Wiley Interscience, 1972, p.276.
b) V.R.SANDEL et H.H.FREEDMAN, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1963, 85, 2328.
c) J.F.GARST, R.A.KLEIN, D.WALMSLEY et E.Z.ZABOLOTNY, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1965, 87, 4080.
- 9) C.REICHARDT "solvent effects in organic chemistry", Verlag Weinheim, 1979, a)p.17, b)p.270.
- 10) a) K.BOWDEN, I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES et B.C.L.WEEDON, *J.Chem.Soc.*, 1946, 39.
b) L.F.FIESER et M.FIESER "Reagents for organic synthesis", John Wiley New-York, 1967, vol.1 p.142.
- 11) Pour une synthèse de lactones 6 de squelette spirannique, voir P.PICARD et J.MOULINES, *Bull.Soc.chim.Fr.*, 1974, p.2256.
- 12) La lactone spirannique 6e a été récemment préparée à partir du méthoxy-2 propadiène-1, 2 : P.PAPPALARDO, E.EHLINGER et P.MAGNUS, *Tetrahedron Letters*, 1982, 23, 309.
- 13) La téréolactone 6d a été synthétisée avec de faibles rendements par réaction de CH₃MgBr avec l'anhydride maléique. Voir T.R.KELLY et R.W.Mc NUTT, *Tetrahedron Letters*, 1975, 285.