

ETUDE DES PETITS CYCLES—XLIV

UNE VOIE DE SYNTHÈSE DES ACYL-2 CYCLOBUTANONES†

A. LECHEVALLIER, F. HUET et J. M. CONIA*

Laboratoire des Carbocycles‡ Université de Paris-Sud, Bâtiment 420, 91405 Orsay, France

(Received in France 28 October 1982)

Résumé—L'époxydation, par des peracides organiques, des α -cyclopropylidène-cétones et de leurs acétals, substitués en position vinylique, conduit aux oxaspiropentyl-cétones et aux acétals correspondants. Les oxaspiropentyl-cétones sont accompagnées d'esters, aisément séparables, dérivés du produit de la réaction de Baeyer-Villiger. Les oxaspiropentyl-cétones non substituées en position vinylique ne sont pas accessibles par cette voie; elles sont préparées par époxydation des alcools α -cyclopropylidéniques suivie d'oxydation par MnO_2 activé des oxaspiropentyl-carbinols ainsi obtenus. L'isomérisation spontanée ou engendrée par un halogénure de lithium des oxaspiropentyl-cétones et de leurs acétals conduit aux acyl-2 cyclobutanones et à leurs mono-acétals. Ces diones-1,3 jusqu'ici non décrites sont instables; elles doivent être conservées en solution dans CCl_4 . Elles se présentent sous la seule forme dicétonique. Traitées par l'eau ou le méthanol, en présence d'acide ou même en milieu neutre elles conduisent à des produits d'ouverture. La benzoyl-2 cyclobutanone **4g** se transpose aisément en dihydro-3,4 phényl-6 pyrone-2 **12**. La désacétalisation des mono-acétals **7b-11b** des acyl-2 cyclobutanones en ces dernières n'a pu être réalisée, même par la silice humide.

Abstract—Organic peracid oxidation of α -cyclopropylidene ketones and acetals substituted in the vinylic position leads to the corresponding oxaspiropentyl ketones and acetals. Esters are also formed from the products of the Baeyer-Villiger oxidation; they are easily removed from the crude product. Unsubstituted oxaspiropentyl ketones are not obtained by this method; they are obtained by oxidation of oxaspiropentyl alcohols (formed by epoxidation of α -cyclopropylidene alcohols). The isomerisation, either spontaneous or through reaction with lithium halides, of oxaspiropentyl ketones and acetals, gives 2-acyl-cyclobutanones and corresponding mono-acetals. These new unstable 1,3-diones must be stored in CCl_4 solution. They are present in the dione form only. They add water and methanol, in acidic and even in neutral medium, leading to ring opening products. 2-Benzoyl cyclobutanone **4g** is easily rearranged into 3,4-dihydro-6-phenyl 2-pyrone **12**. Deacetalization of the 2-acyl-cyclobutanones mono-acetals **7B-11b** into the corresponding diones is not possible even by the moist silicagel technique.

On connaît des cyclobutanones substituées en α par un groupe à électrons π tel que $-CN$,^{2a,2b,3a} $-COOR$,^{2c,2d,3a,3b} $-COOH$,^{3a} $C=C$ ^{3c,3d,3e} et $-C\equiv C-$.^{3f}

En milieu aqueux, acide ou basique, ces cyclobutanones subissent facilement des réactions d'ouverture^{2a,2c,3a} ou de réarrangement,^{3c} d'où leur obtention parfois difficile. C'est probablement pour cela qu'à notre connaissance aucune cyclobutanone portant en α un groupe acyle n'a été signalée jusqu'ici. Le présent mémoire décrit l'obtention de ces acyl-2 cyclobutanones via les oxaspiropentyl-cétones par une réaction de réarrangement très douce; il met en évidence leur instabilité et expose quelques-unes de leurs particularités.

Préparation des oxaspiropentyl-cétones à partir des cétones et des alcools α -cyclopropylidéniques

Il a été décrit dans ce laboratoire une synthèse simple et à haut rendement de la cyclobutanone par époxydation

du méthylène-cyclopropane, suivie du réarrangement, au moyen d'un halogénure de lithium, de l'oxaspiropentane ainsi formé.⁴ A partir des α -cyclopropylidène-cétones maintenant d'accès facile⁵ on a donc pensé pouvoir passer, via les oxaspiropentyl-cétones, aux acyl-2 cyclobutanones (voir Schéma 1).

On sait qu'un passage facile des α -énones aux α -époxy-cétones met en jeu l'eau oxygénée⁶⁻⁹ ou d'autres peroxydes¹⁰ en milieu basique. Mais traitées dans de telles conditions la cyclopropylidène-acétone **1** et la cyclopropylidène-3 butanone **2** n'ont conduit qu'à des



mélanges de produits non identifiés. D'autre part, comme on l'a indiqué précédemment,¹¹ alors que la bromohydroxylation d' α -énones par le N-bromosuccinimide est

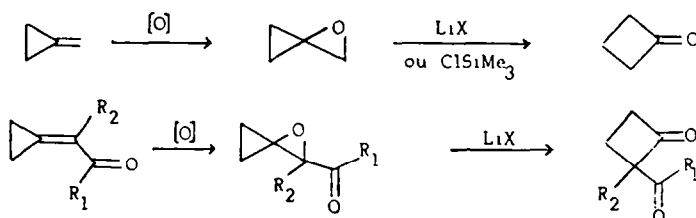


Schéma 1.

*Pour une publication préliminaire voir Ref 1.

‡Equipe de Recherche Associée au CNRS.

une voie d'accès générale aux α -époxy-cétones,¹² celle des α -cyclopropylidène-cétones n'a conduit ni aux oxaspiropentyl-cétones ni à leurs produits de réarrangement attendus: les acyl-2 cyclobutanones.

Par contre alors qu'il est notoire que les α -étones traitées par les peracides organiques conduisent surtout aux produits d'oxydation selon Baeyer-Villiger ou à des produits que en sont issus plutôt qu'aux α -époxy-cétones,¹³ on a pu réaliser l'époxydation de cétones α -cyclopropylidéniques au moyen d'acides perbenzoïques (voir Tableau 1). A partir des cyclopropylidène cétones **2** et **3** on obtient les époxy-cétones **2a** et **3a** et les esters **2d** et **3c** issus des produits de la réaction de Baeyer-Villiger; la proportion en ces esters est diminuée si l'on opère en présence de Na_2HPO_4 . On isole facilement les cétones **2a** et **3a** par chromatographie sur colonne de silicagel ou par distillation.

Quant au produit intermédiaire **b** de la réaction de Baeyer-Villiger, on a pu le mettre en évidence dans l'époxydation du cyclopropylidène-2 propionaldéhyde **5**: l'ester éthylnique **5b** a été décelé par RMN; par action du peracide il est ensuite converti en le céto-ester **5d**. Mais, dans ce cas, l'aldéhyde oxaspiropentanique attendu

n'a pas été décelé. Ce résultat confirme néanmoins que les esters des types **c** et **d** proviennent bien des produits primaires **b** de la réaction de Baeyer-Villiger.

La conversion des α -cyclopropylidène-cétones en cétones oxaspiropentaniques est cependant limitée aux termes qui sont substitués en α . Les autres conduisent à des mélanges ne contenant ni les cétones oxaspiropentaniques ni les esters issus du produit de la réaction de Baeyer-Villiger. Ainsi la cyclopropylidène-acétone **1**, traitée par l'acide *m*-chlorobenzoïque conduit, entre autres, au *m*-chlorobenzoate **6** aisément isolable et résultant vraisemblablement de l'addition-1,4 d'acide *m*-chlorobenzoïque sur la cétone **1**. Mais on sait que l'oxydation des alcools allyliques avec les peracides¹⁴ est facile et que l'oxydation des α -époxy-alcools en α -époxy-cétones¹⁵ est possible on a donc préparé les oxaspiropentyl-cétones non substituées **1a** et **4a** (voir Tableau 2) par oxydation, avec MnO_2 activé, des oxaspiropentyl-carbinols correspondants **1f** et **4f**. Ces derniers ont été obtenus par époxydation des cyclopropylidène-carbinols **1e** et **4e** résultant de la réduction des cétones α -cyclopropylidéniques correspondantes.¹¹ L'acétyl-2 oxaspiro-pentane **1a** est ainsi obtenu presque

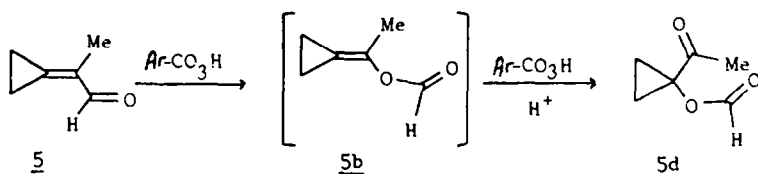


Tableau 1. Produits d'oxydation des cétones α -cyclopropylidéniques avec les acides perbenzoïques

Essais*	Structure	Produits	Rdt
	<p>The reaction scheme shows the oxidation of an α-cyclopropylidene ketone (2) with a methyl group and an R group. The reaction proceeds via an intermediate b (shown in brackets) to form products a, c, and d. Product a is an oxaspiropentane derivative with a methyl group and an R group. Product c is an oxaspiropentane derivative with a methyl group and an R group. Product d is an oxaspiropentane derivative with a methyl group and an R group.</p>		
I	2 R = Me	2a (65) + 2c (0) + 2d (35)	Rdt 31%
II	2 R = Me	2a (90) + 2c (0) + 2d (10)	Rdt 63%
III	3 R = Ph	3a (78) + 3c (22) + 3d (0)	Rdt 48%

(les chiffres entre parenthèses indiquent des proportions)

* L'essai I a mis en jeu $\text{mClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$, l'essai II $\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$ en présence de Na_2HPO_4 (le rendement en **2a** est alors optimal), l'essai III $\text{mClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$ et Na_2HPO_4 .

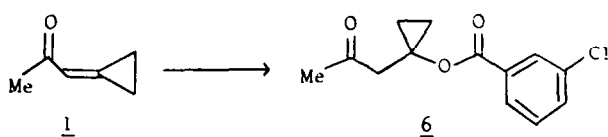


Tableau 2. Obtention d'acyl-2 oxaspiropentanes non substitués en 2

	Rdt (%)		Rdt (%)
<u>1e</u> R = Me	<u>1f</u> 70	<u>1a</u>	30
<u>4e</u> R = Ph	<u>4f</u> 92	<u>4a</u>	56

pur; vu son instabilité il est préférable de le conserver en solution. Quant au benzoyl-2 oxaspiropentane **4a**, il est facilement isolé par chromatographie sur colonne de silicagel. L'oxydation par MnO_2 activé, surtout utilisée pour les alcools allyliques,¹⁶ est donc efficace non seulement avec l'alcool benzylique **4f**, mais aussi avec l'oxaspiropentyl-carbinol **1f**. Les autres méthodes d'oxydation essayées¹⁷⁻¹⁹ ont conduit à des mélanges complexes ne contenant pas les oxaspiropentyl-cétones cherchées.

Les spectres de RMN des quatre oxaspiropentyl-cétones **1a-4a** confirment les structures proposées; les spectres de masse présentent le pic moléculaire attendu et les pics $m/e = M-28$, $M-42$ et $M-56$ caractéristiques des oxaspiropentanes substitués en 2.²⁰ Les spectres IR réalisés sur des échantillons en solution dans CCl_4 présentent une seule bande d'intensité forte $\nu_{\text{C=O}}$ à 1710 cm^{-1} pour **1a**, 1715 cm^{-1} pour **2a** et 1670 cm^{-1} pour **3a** et deux

bandes d'intensité forte pour **4a** à 1665 et 1695 cm^{-1} . Si l'on remplace CCl_4 par un solvant plus polaire comme CHCl_3 , les deux bandes du composé **4a** sont déplacées à 1660 et 1690 cm^{-1} mais la première est alors d'intensité moyenne alors que la seconde reste d'intensité forte. Ceci doit être dû à l'existence de deux conformères de polarités différentes et dont la rapport serait lié à la constante diélectrique du solvant.^{21c,22} Un tel dédoublement a déjà été signalé pour d'autres α, β -époxy-cétones²¹ et interprété de cette manière.

Préparation des acétals d'oxaspiropentyl-cétones par époxydation des α -cyclopropylidène-acétals

L'époxydation d' α -cyclopropylidène-acétals⁵ par 1,2-2 équiv d'acide m-chloroperbenzoïque en présence de NaHCO_3 est possible (voir Tableau 3). Trois des acétals d'oxaspiropentyl-cétones ainsi obtenus **7a**, **8a** et **10a** sont isolables par distillation, les autres s'isomérisent trop

Tableau 3. Epoxydation des acétals α -cyclopropylidéniques, formation des acétals de cétones oxaspiropentaniques et isomérisation en monoacétals d'acyl-2 cyclobutanones

	Rdt (%)		Rdt (%)
<u>7</u> $R^1 = R^3 = \text{Me}$ $R^2 = \text{H}$	<u>7a</u> 66	$\xrightarrow{\text{LiI}}$	<u>7b</u> 60
<u>8</u> $R^1 = n\text{Bu}$ $R^2 = \text{Me}$ $R^3, R^3 = -(\text{CH}_2)_2-$	<u>8a</u> 75	$\xrightarrow{\text{LiI}}$	<u>8b</u> 50
<u>9</u> $R^1 = \text{cyclopropyle}$ $R^2 = \text{H}$ $R^3 = \text{Me}$	[<u>9a</u>]	$\xrightarrow{\text{sans LiX}}$	<u>9b</u> 85*
<u>10</u> $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_4-$ $R^3 = \text{Me}$	<u>10a</u> 53	$\xrightarrow{\text{LiBr ou LiI}}$	<u>10b</u>
<u>11</u> $R^1 = \text{Ph}$ $R^2 = \text{H}$ $R^3 = \text{Me}$	[<u>11a</u>]	$\xrightarrow{\text{sans LiX}}$	<u>11b</u> 65*

* Rendements à partir de 9 ou 11 (les composés entre crochets s'isomérisent sans LiX).

facilement en acétal d'acyl-2 cyclobutanone pour être isolables (voir plus loin). Comme dans le cas des cétones α -cyclopropylidéniques l'époxydation des acétals non substitués en position 2 n'a conduit qu'à des mélanges complexes.

Transposition des oxaspiropentyl-cétones et de leurs acétals

Les oxaspiropentyl-cétones **1a** et **4a** s'isomérisent rapidement en acyl-2 cyclobutanones **1g** et **4g** dans CCl_4 en présence de LiBr (30 min à 30° et 1 hr 15 à 45° respectivement) (Tableau 4). L'isomérisation des oxaspiropentyl-cétones **2a** et **3a** est beaucoup plus lente (il faut 27 et 45 hr respectivement à 60° ; la formation des acyl-2 cyclobutanones **1g-4g** est suivie par RMN. Quand la réaction est terminée, on élimine LiBr par filtration. On obtient ainsi des solutions de ces diones, pratiquement pures, dans CCl_4 . Toutes les tentatives d'isolement des acyl-2 cyclobutanones ont échoué et ont conduit à des produits de résinification ou d'ouverture (voir plus loin). Il est donc préférable de les conserver en solution dans CCl_4 . On a donc déterminé les rendements par RMN en présence d'un étalon interne.

De même, traités par LiI dans CH_2Cl_2 , les acétals d'oxaspiro-pentyl-cétones **7a** et **8a** sont rapidement transposés en monoacétals d'acyl-2 cyclobutanone **7b** et **8b** (2 hr à 25° et 3 hr 30 au reflux respectivement (voir Tableau 3).

Les acétals **9a** et **11a** n'ont pas été isolés car ils s'isomérisent sans catalyseur en monoacétals d'acyl-2 cyclobutanone **9b** et **11b**. On note ici l'effet accélérateur déjà connu de la présence d'un groupe phényle ou cyclopropyle sur ce réarrangement.^{23,24} Ces quatre céto-acétals **7b-9b** et **11b** ont été isolés par distillation.

Quant au réarrangement **10a** \rightarrow **10b** il n'a lieu ni en présence d'une quantité, même importante, de LiI ou LiBr, ni par chauffage prolongé dans le benzène en présence de HMPT et de LiBr.²⁵ Après un tel chauffage par exemple le spectre de RMN présente toujours les signaux de l'époxyde de départ et d'autres signaux dus vraisemblablement à des produits de résinification mais non attribuables à la cyclobutanone **10b** ce que confirme l'absence de bande $\nu_{\text{C-O}}$ à $1780-1790\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre IR. L'extension de cycle, difficile ou impossible, d'autres oxaspiropentanes a déjà été signalée.²³

Caractéristiques spectrales des acyl-2 cyclobutanones

Les spectres de masse des acyl-2 cyclobutanones **1g-4g** (obtenus par le couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (ce qui indique que ces composés ont une certaine stabilité thermique)) présentent le pic moléculaire attendu et le pic $m/e = M-28$ caractéristique des cyclo-

butanones.²⁶ Les spectres IR (CCl_4) comportent la bande $\nu_{\text{C=O}}$ de cyclobutanone à $1775-1785\text{ cm}^{-1}$ et la bande $\nu_{\text{C=O}}$ du groupe acyle à 1705 et 1710 cm^{-1} pour les acétyl-2 cyclobutanones **1g** et **2g** respectivement et à 1670 et 1665 cm^{-1} pour les benzoyl-2 cyclobutanones **3g** et **4g** respectivement. Même les spectres IR des acyl-2 cyclobutanones **1g** et **4g**, qui possèdent un hydrogène mobile, ne présentent que les deux bandes carbonyle de la forme β -dicétonique mais aucune bande caractéristique d'une forme céto-énolique. De même leurs spectres de RMN (CCl_4) confirment la seule présence d'une forme dicétonique (massifs d'un proton à 4.3 et 5.05 ppm pour **1g** et **4g** respectivement). Contrairement aux acyl-2 cyclanones de plus grande taille,²⁷ les diones **1g** et **4g**, dans un solvant non polaire, ne sont donc pas énolisées de façon notable.

Quelques propriétés chimiques des acyl-2 cyclobutanones et de leurs acétals

Les acyl-2 cyclobutanones **1g-4g** traitées par l'eau ou par le méthanol, en présence ou en l'absence d'acide conduisent facilement aux produits d'ouverture correspondants (Tableau 5). Il en va de même pour les monoacétals **7, 11** ce qui explique pourquoi l'obtention des acyl-2 cyclobutanones à partir de leurs acétals n'a pas été possible même en utilisant des techniques d'hydrolyse douces²⁸⁻³⁰ ou la transacétalisation en présence d'acétone.

Un autre résultat montre la fragilité de ces composés; la distillation sous pression réduite de la benzoyl-2 cyclobutanone **4g** conduit à la lactone **12**. Celle-ci est même formée accompagnée d'un peu de céto-acide d'ouverture **4h**, par simple évaporation d'une solution de la cétone **4g** dans CCl_4 (Schéma 2). Cette isomérisation est probablement due à la présence d'une faible quantité de LiBr qui peut encore se trouver dans la solution ou en suspension après filtration et qui interviendrait selon un mécanisme analogue à celui récemment proposé pour des isomérisations de (cycloalkène-1 yl)-2 cyclobutanones.^{3c} On a constaté que la lactone **12** s'hydrolyse lentement en acide δ -cétonique **4h** mais qu'elle n'est pas régénérée par chauffage de ce dernier. Le céto-acide **4h** n'est donc pas un intermédiaire du passage de la dione **4g** à la lactone **12**. Par contre des lactones de ce type et la lactone **12** elle-même ont déjà été obtenues³¹ par exemple par chauffage d'acides carboxyliques γ -acétyléniques.^{31a}

CONCLUSION

Ce mémoire décrit une voie de synthèse, la seule actuellement connue des acyl-2 cyclobutanones (et de leurs monoacétals) qui met en jeu la transposition

Tableau 4. Isomérisation des oxaspiropentyl-cétones en acyl-2 cyclobutanones

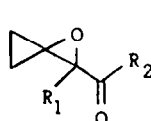
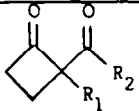
		$\xrightarrow{\text{LiBr}}$			Rdt (%)
1a	$R_1 = \text{H} \quad R_2 = \text{Me}$	\longrightarrow	1g	60	
2a	$\text{Me} \quad \text{Me}$	\longrightarrow	2g	100	
3a	$\text{Me} \quad \text{Ph}$	\longrightarrow	3g	100	
4a	$\text{H} \quad \text{Ph}$	\longrightarrow	4g	78	

Tableau 5. Produits d'ouverture formés dans l'hydrolyse et la méthanolyse des acyl-2 cyclobutanones et dans l'hydrolyse de leurs monoacétals

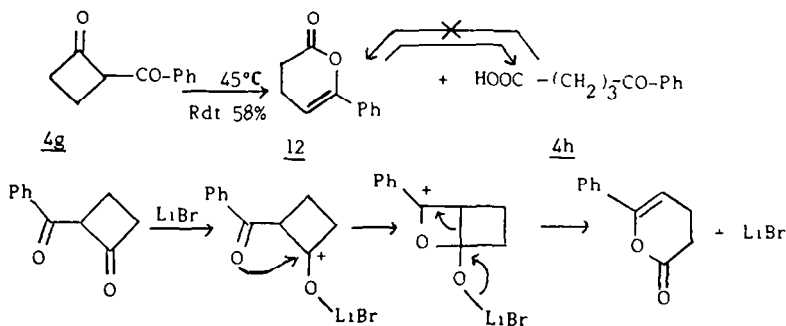
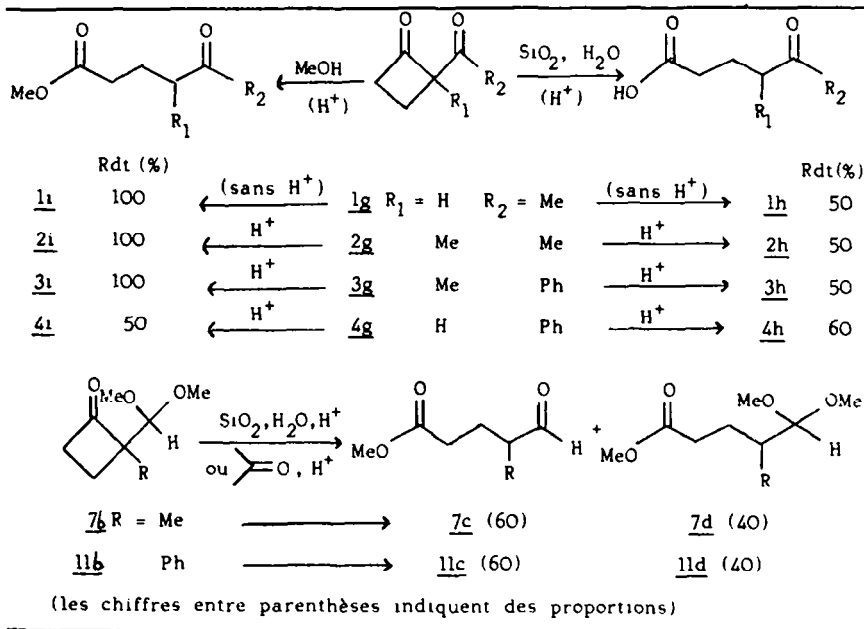


Schéma 2.

d'oxaspiropentyl-cétones (et de leurs acétals). Les acyl-2 cyclobutanones sont beaucoup plus réactives et plus instables qu'on aurait pu le prévoir et c'est vraisemblablement là l'origine de leur méconnaissance jusqu'à ce jour. Même celles qui ne sont pas alkylées en 2 se présentent uniquement sous la forme dicétonique.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des composés synthésisés a été déterminée par spectrographie IR (spectrophotomètre Perkin-Elmer 457), de RMN (spectromètre Perkin-Elmer R-12A, 60 MHz, référence interne: TMS) et de masse (spectromètre GC/MS Hewlett-Packard 5992A). Les distillations ont été faites au four boule à boue Büchi GKR-50. A cause de leur grande instabilité tous les composés ici décrits, notamment les acyl-2 cyclobutanones et leurs acétals, ont été analysés et utilisés dès leur préparation. Des analyses pondérales n'ont pas été possibles mais leurs spectres en particulier leurs spectres de RMN et leur comportement chimique ne laissent aucune ambiguïté quant à leur structure.

Les α -cyclopropylidène-acétals, cétones et aldéhydes nécessaires à l'obtention des différents composés qui suivent ont été préparés selon la ref. 5.

Epoxydation de la cyclopropylidène-3 butanone 2

A 0.120 g (1.10×10^{-3} mole) d' α -cyclopropylidène cétone 2, en solution dans 10 cm^3 de CH_2Cl_2 anhydre, on ajoute 0.150 g de Na_2HPO_4 et 0.355 g d'acide p-nitroperbenzoïque à 85% (1.65×10^{-3} mole). La solution est agitée à 30° pendant 8 hr, puis refroidie à 0°. On dilue alors par 5 cm^3 de pentane, le précipité d'acide p-nitrobenzoïque formé est filtré, lavé au pentane, le filtrat est concentré par distillation sous pression réduite (~80 mm Hg). Le résidu est traité par 90 mg de Ph_3P puis est distillé au four boule à boue. On isole 0.087 g d'acétyl-2 méthyl-2 oxaspiropentane 2a. Eb 60-70°/8 $\times 10^{-2}$ mm Hg. Rendement 63%. IR (CCl_4) (cm^{-1}): 3080, 1715 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1415, 1150, 1110, 1010. RMN (CCl_4) δ (ppm): 2.06 (s) (3H); 1.51 (s, 3H) 0.86 à 1.31 (multiplet culminant à 1.04 ppm, 4H). Masse: M^+ : 126 (faible), m/e: 98, 84, 83, 70, 56, 43.

Epoxydation de la cyclopropylidène-3 butanone 2 par l'acide m-chloroperbenzoïque seul. Formation de l'acétyl-1 acétate de cyclopropyle 2d.

Le mode opératoire est conduit comme celui décrit pour la préparation de l'oxaspiropentyl-cétone 2a mais sans addition de Na_2HPO_4 . A partir de 0.300 g (2.72×10^{-3} mole) d' α -cyclopropylidène cétone 2, avec 1.06 g d'acide m-chloroperbenzoïque à 85% (5.23×10^{-3} mole), pendant 5 hr à une température de 30°,

on obtient par chromatographie sur silice (éluant: pentane-éther): 0.104 g d'acétyl-2 méthyl-2 oxaspiropentane **2a** (Rendement 31%, caractéristiques spectrales en accord avec celles décrites ci-dessus et 0.067 g d'acétyl-1 acétate de cyclopropyle **2d** (% relatifs 65 et 35 respectivement). Acétyl-1 acétate de cyclopropyle **2d**: IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3080, 1760 (ν_{C=O} ester), 1715 (ν_{C=O} cétone), 1215, 1130. RMN (CCl₄) δ (ppm): 2.08 (s, 6H); 1.37-1.61 (m, 2H); 0.93-1.26 (m, 2H). (C₆H₆) δ (ppm): 1.87 (s, 3H); 1.72 (s, 3H); 1.22-1.51 (m, 2H); 0.75-1.04 (m, 2H). Masse: *m/e* = 99, 43.

Epoxydation de la cyclopropylidène-2 phényl-1 propanone-3

Le mode opératoire est identique à celui décrit ci-dessus. Par réaction de 0.315 g (1.82 × 10⁻³ mole) d'α-cyclopropylidène-cétone **3**, 400 mg de Na₂HPO₄ et 1.18 g d'acide *m*-chloroperbenzoïque à 85% (5.46 × 10⁻³ mole), pendant 5 hr à une température de 30°, on obtient par chromatographie sur silice du produit brut (éluant: pentane-éther): 0.164 g (48%) de l'oxaspiropentyl-cétone **3a** et 0.049 g de l'oxaspiropentyl-ester **3c** (% relatifs: 78 et 22 respectivement). Benzoyl-2 méthyl-2 oxaspiropentane **3a**. Rendement 48%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3050, 1670 (ν_{C=O}), 1590, 1290, 1160, 690. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.8-8.2 (m, 2H); 7.08-7.51 (m, 3H); 1.72 (s, 3H); 0.97 (s élargi, 4H). Masse: *M*⁺: 188; *m/e*: 160, 146, 132, 105, 77. Benzoyl-2 méthyl-2 oxaspiropentane **3c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3080, 1755 (ν_{C=O}), 1595, 1300, 1200, 1100, 1005, 690. RMN (CCl₄) δ (ppm): 6.97-7.61 (massif culminant à 7.26 ppm, 5H); 1.73 (s, 3H); 0.82-1.42 (m, 4H).

Epoxydation du cyclopropylidène-2 propanal 5

L'époxydation du cyclopropylidène-2 propanal **5** par l'acide *m*-chloroperbenzoïque conduit intermédiairement au formiate de cyclopropylidène-éthyle **5b** décélé par RMN puis à l'acétyl-1 formiate de cyclopropyle **5d**. Aucun de ces deux composés n'a été isolé. Formiate de cyclopropylidène-éthyle **5b**. RMN (CCl₄) δ (ppm): 8.08 (s, 1H); 2.04 (m, 3H); 1.37 (m, 4H). Acétyl-1 formiate de cyclopropyle **5d**. RMN (CCl₄) δ (ppm): 8.04 (s, 1H); 2.14 (s, 3H); 1.44 (m, 4H).

Action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque sur la cyclopropylidène-1 propanone 1: formation du *m*-chlorobenzoate de (propanone-2 yl)-1 cyclopropyle 6

Le mode opératoire est conduit comme celui décrit pour la préparation de l'époxyde **2a**. A partir de 0.138 g (1.44 × 10⁻³ mole) de cétone **1**, avec 180 mg de Na₂HPO₄ et 0.483 g d'acide *m*-chloroperbenzoïque à 85% (2.16 × 10⁻³ mole), laissés pendant 3 hr à la température ordinaire, on obtient par chromatographie sur silice (éluant: pentane-éther): 0.061 g de *m*-chlorobenzoate de (propanone-2 yl)-1 cyclopropyle **6**. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3080, 1730 (ν_{C=O}), 1285, 1235. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.26-8.07 (massif, 4H); 2.91 (s, 2H); 2.15 (s, 3H); 0.95 (m, 4H). Masse: *m/e* = 195, 141, 139, 113, 111, 43.

Epoxydation des α-cyclopropylidène-carbinols 1e et 4e. Préparation des oxaspiropentyl-carbinols 1f et 4f

Mode opératoire type. Les α-cyclopropylidène carbinols **1e** et **4e** ont été préparés à partir des α-cyclopropylidène cétones **1** et **4** et ont été décrits dans un précédent mémoire.¹¹ A 5.23 × 10⁻³ mole d'α-cyclopropylidène carbinol secondaire, en solution dans 35 cm³ de CH₂Cl₂, on ajoute 0.630 g de Na₂HPO₄ et 1.27 g d'acide *m*-chloroperbenzoïque à 85% (6.28 × 10⁻³ mole). L'ensemble est agité pendant 45 min à la température ordinaire. Par élimination sous pression réduite d'une partie du solvant, on isole un résidu pâteux qui est repris par 20 cm³ de pentane; le précipité d'acide *m*-chloroperbenzoïque formé est filtré et lavé par du pentane. Après distillation des solvants sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur silice (éluant: pentane-éther).

Epoxydation du cyclopropylidène-1 propanol-2 1e

A partir de 0.137 g (1.4 × 10⁻³ mole) d'alcool **1e**, on obtient 0.110 g d'(hydroxy-1 éthyl)-2 oxaspiropentane **1f**. Rendement 70%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3590 (OH libre), 3450 (OH lié), 3070, 1150-1000. RMN (CCl₄) δ (ppm): (mélange des deux diastéréoisomères), 3.17-4.04 (multiplet culminant à 3.33 ppm 2H); 2.71 (s élargi, 1H); 0.77-1.46 (massif culminant à 1.2 ppm, 7H). Masse: *M*⁺: 114 (faible); *m/e* = 96, 71, 69, 55, 45, 43.

Epoxydation du cyclopropylidène-2 phényl-1 éthanol 4e

A partir de 0.838 g (5.23 × 10⁻³ mole) d'alcool **4e**, on obtient 0.854 g d'hydroxybenzyl-2 oxaspiropentane **4f**. Rendement 92%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3580 (OH libre), 3450 (OH lié), 3070-2960, 1120, 1020, 700. RMN (CCl₄) δ (ppm): (mélange des deux diastéréoisomères: 75/25), 7.22 (s élargi, 5H); 4.76 (d, J = 4 Hz, 0.25 H); 4.46 (d, J = 6.0 Hz, 0.75 H); 3.91 (s élargi, 1H); 3.53 (d, J = 6.6 Hz, 1H); 1.02 (m, 2H); 0.88 (m, 2H). Masse: *M*⁺: 176 (faible); *m/e* = 158, 107, 105, 77.

Oxydation des oxaspiropentyl-carbinols 1f et 4f. Préparation des oxaspiropentyl-cétones 1a et 4a

Oxydation de l'(hydroxy-1 éthyl)-2 oxaspiropentane **1f**. A 0.350 g d'oxaspiropentyl carbinol **1f** dans 20 cm³ de CH₂Cl₂ anhydre (préalablement passé sur une colonne d'alumine basique), on ajoute 4 g de MnO₂ activé (chauffé préalablement plusieurs heures dans un étuve à 120°) et l'ensemble est agité à la température ordinaire. Toutes les trois heures on ajoute 4 g de MnO₂ au milieu réactionnel. Après une dizaine d'heures on filtre sur célite, le solide est lavé abondamment avec de l'éther, et le filtrat concentré sous pression réduite. On recueille 0.104 g d'acétyl-2 oxaspiropentane **1a**. (Rendement 30%). Le produit pratiquement pur est souillé par un peu de CH₂Cl₂ et d'éther, il est conservé dans ces conditions vu sa fragilité et sa volatilité. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1705 (ν_{C=O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.62 (s, 1H); 2.02 (s, 3H); 0.8-1.48 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 122 (faible); *m/e* = 84, 69, 56, 43.

Oxydation de l'hydroxybenzyl-2 oxaspiropentane **4f**. Le mode opératoire est identique à celui décrit pour la préparation de l'acétyl-2 oxaspiropentane **1a**. A partir de 0.600 g d'oxaspiropentyl carbinol **4f**, 40 cm³ de CH₂Cl₂ et 15 g de MnO₂ activé, pendant 3 hr à la température ordinaire, on obtient après purification par chromatographie sur silice (éluant: pentane-éther): 0.330 g de benzoyl-2 oxaspiropentane **4a**. Rendement 56%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3070-2940, 1695 (ν_{C=O}), 1665 (ν_{C=O}), 1590, 690, 670. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.75 à 8.11 (m, 2H); 7.13 à 7.6 (m, 3H); 4.26 (s, 1H); 0.62 à 1.42 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 174; *m/e* = 146, 132, 105, 77.

Epoxydation des acétals α-cyclopropylidéniques 7, 8 et 10: formation des acétals d'oxaspiropentyl-cétones 7a, 8a et 10a

Mode opératoire type. A une solution d'α-cyclopropylidène-acétal (5.1 × 10⁻³ mole) dans 10 cm³ de CH₂Cl₂, contenant 200 mg de NaHCO₃ et refroidie à 0°, on ajoute par petites portions 1.03 g (6 × 10⁻³ mole) d'acide *m*-chloroperbenzoïque. L'ensemble est agité pendant 1 hr 30 à la température ordinaire; puis on ajoute 10 cm³ de pentane, refroidit à 0° pendant quelques minutes et filtre le précipité d'acide *m*-chloroperbenzoïque qu'on rince sur filtre avec du pentane. Les solvants du filtrat sont éliminés par distillation sous pression réduite et le résidu est distillé au four boule à boue.

Diméthoxyméthyl-2 méthyl-2 oxaspiropentane **7a**. A partir de 1 g (7 × 10⁻³ mole) du cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 propane **7**. Eb 80-95°/7 × 10⁻² mm Hg. Rendement 66%. IR (film) (cm⁻¹): 3080, 1100-1080, 1000. RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.95 (s, 1H); 3.46 (s, 3H) 3.35 (s, 3H); 1.36 (s, 3H); 0.83-1.14 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 158; *m/e* = 102, 85, 83, 75.

Méthyl-2 (n-butyl-2 oxaspiropentyl)-2 dioxolanne-1,3 **8a**. A partir de 1 g (5.1 × 10⁻³ mole) de méthyl-2 (cyclopropylidène-1 pentyl)-2 dioxolanne-1,3 **8**. Eb 115-120°/6.5 × 10⁻² mm Hg. Rendement 75%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3080, 1100, 1040. RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.9 (s élargi, 4H); 0.71-2.02 (massif culminant à 1.25 ppm, 16 H). Masse: *M*⁺: 212; *m/e*: 156, 125, 87, 86, 43.

Diméthoxy-6,6 oxa-4 dispiro[2.1.5.0]décane **10a**. A partir de 1 g (5.5 × 10⁻³ mole) de cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 cyclohexane **10**. Eb 110°/8 × 10⁻² mm Hg. Rendement 58%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3070, 1160-1040. RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.2 (s, 3H); 3.07 (s, 3H); 0.56-2.13 (massif culminant à 1.53 ppm, 12H). Masse: *m/e* = 167, 125, 101, 67.

Réarrangement des oxaspiropentyl-cétones 1a-4a en acyl-2 cyclobutanones 1g-4g

Les oxaspiropentyl cétones en solution dans CCl₄ ont été réarrangées par LiBr. Les réactions ont été conduites dans des

tubes de RMN fermés par un bouchon à jupe rabattable. Les différents paramètres de la réaction sont précisés pour chaque cas. Les rendements ont été déterminés par RMN. Après élimination du précipité de LiBr sur filtre, lavage au pentane, évaporation des solvants sous pression réduite, les acyl-2 cyclobutanones brutes (pratiquement pures) sont conservées dans CCl₄.

Réarrangement de l'acétyl-2 oxaspiropentane 1a. A partir de 0.050 g d'oxaspiropentyl-cétone 1a, on obtient après 30 min à 30° avec 20 mg de LiBr: l'acétyl-2 cyclobutanone 1g. Rendement ~60%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 1780 (ν_{C=O} cyclique), 1705 (ν_{C=O} aliphatique). RMN (CCl₄) δ (ppm): 4.11-4.6 (m, 1H); 1.6-3.2 (massif culminant à 2.17 ppm, 7H). Masse: M⁺: 112 (faible); m/e = 84, 69, 56, 55, 43.

Réarrangement de l'acétyl-2 méthyl-2 oxaspiropentane 2a. A partir de 0.030 g de l'oxaspiropentyl-cétone 2a, on obtient après 27 hr à 60° avec 20 mg de LiBr: l'acétyl-2 méthyl-2 cyclobutanone 2g. Rendement 100%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 1785 (ν_{C=O} cyclique), 1710 (ν_{C=O} aliphatique). RMN (CCl₄) δ (ppm): 2.14 (s, 3H); 1.48 (s, 3H); 1.6-3.2 (m, 4H). Masse: M⁺: 126; m/e = 98, 84, 70, 69, 43.

Réarrangement du benzoyl-2 méthyl-2 oxaspiropentane 3a. A partir de 0.050 g de l'oxaspiropentyl-cétone 3a, on obtient après 45 hr à 60° avec 30 mg de LiBr: la benzoyl-2 méthyl-2 cyclobutanone 3g. Rendement 100%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1775 (ν_{C=O} cyclique), 1665 (ν_{C=O} exocyclique), 1590, 695. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.82-8.24 (m, 2H); 7.13-7.53 (m, 3H); 1.58 (s, 3H); 1.53-3.31 (multiplet culminant à 3.03 ppm, 4H). Masse: M⁺: 188; m/e = 160, 146, 105, 77.

Réarrangement du benzoyl-2 oxaspiropentane 4a. A partir de 0.046 g d'oxaspiropentyl-cétone 4a, on obtient après 1 hr 15 à 45° avec 20 mg de LiBr: la benzoyl-2 cyclobutanone 4g. Rendement 78%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3040, 1780 (ν_{C=O} cyclique), 1670 (ν_{C=O} exocyclique), 1590, 680. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.9-8.15 (m, 2H); 7.3-7.6 (multiplet culminant à 7.5, 3H); 4.9-5.25 (m, 1H); 0.85-3.4 (multiplet culminant à 3.05 ppm, 4H). Masse: M⁺: 174 (faible); m/e = 146, 105, 77.

Cette cétone très fragile ne doit pas être chauffée longtemps ni laissée sans solvant sinon elle s'isomériserait très facilement en dihydro-3,4 phényl-6 pyrone-2 12 (voir plus loin).

Réarrangement des acétals des oxaspiropentyl cétones 7a et 8a: formation des acétals des acyl-2 cyclobutanones 7b et 8b

A 4.3 × 10⁻³ mole d'oxaspiropentane dissout dans 5 cm³ de CH₂Cl₂, on ajoute 200 mg (1.5 × 10⁻³ mole) de Lil en poudre. L'ensemble est agité 2 hr à la température ordinaire pour le composé 7a et 3 hr 30 au reflux de CH₂Cl₂ pour le composé 8a puis on filtre le précipité sur verre fritté, on rince plusieurs fois avec CH₂Cl₂. Après élimination du solvant par distillation sous pression réduite, le résidu est distillé au four boule à boule.

Diméthoxyméthyl-2 méthyl-2 cyclobutanone 7b. Elle est obtenue à partir de 0.690 g (4.3 × 10⁻³ mole) de diméthoxyméthyl-2 méthyl-2 oxaspiropentane 7a. Eb 80-100°/6.5 × 10⁻² mm Hg. Rendement 60%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 1785 (ν_{C=O}), 1110, 1070. RMN (CCl₄) δ (ppm): 4.18 (s, 1H); 3.34 (deux singulets séparés de 2 Hz, 6H); 1.4-3.11 (m, 4H); 1.15 (s, 3H). Masse: M⁺: 158 (faible); m/e = 130, 102, 85, 83, 75, 55.

Méthyl-2 dioxolane-1,3 yl)-2 cyclobutanone 8b. Elle est obtenue à partir de 0.800 g (3.8 × 10⁻³ mole) de n-butyl-2 (dioxolane-1,1 acétyl)-2 oxaspiropentane 8a. Eb 150-160°/8.10⁻² mm Hg. Rendement 50%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1780 (ν_{C=O}), 1035. RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.86 (s élargi, 4H); 2.57-3.03 (m, 2H); 0.75-2.46 (massif culminant à 1.24 ppm, 14H). Masse: M⁺: 212 (faible); m/e = 156, 87, 86.

Epoxydation des acétals α-cyclopropylidéniques 9 et 11: formation des acétals des acyl-2 cyclobutanones 9b et 11b

Le mode opératoire utilisé est identique à celui décrit pour les acétals 7, 8 et 10.

Cyclopropyl-2 diméthoxyméthyl-2 cyclobutanone 9b. Elle est obtenue à partir de 0.200 g (1.19 × 10⁻³ mole) de cyclopropylidène-2 cyclopropyl-2 diméthoxy-1,1 éthane 9. Eb 85-100°/7 × 10⁻² mm Hg. Rendement 85%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3080, 1785 (ν_{C=O}), 1100-1045. RMN (CCl₄) δ (ppm): 4.33 (s, 1H); 3.37 (s, 6H); 1.41-2.99 (multiplet culminant à 2.64 ppm, 4H); 0.12-1.41

(multiplet culminant à 0.53 ppm, 5H). Masse: m/e = 153, 111, 109, 75, 41.

Diméthoxyméthyl-2 phényl-2 cyclobutanone 11b. A partir de 0.300 g (1.66 × 10⁻³ mole) de cyclopropylidène-2 phényl-2 diméthoxy-1,1 éthane 11, on obtient un mélange de diméthoxyméthyl 2 phényl-2 oxaspiropentane 11a et de diméthoxyméthyl-2 phényl-2 cyclobutanone 11b; par chauffage pendant 12 hr de ce mélange au reflux du CH₂Cl₂, l'oxaspiropentane 11a est transformé entièrement en la cyclobutanone 11b; celle-ci est purifiée par chromatographie sur silice (éluant: pentane-éther). Rendement 65%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1780 (ν_{C=O}), 1600, 1105-1060, 695. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.02-7.51 (massif, 5H); 4.26 (s, 1H); 3.37 (s, 3H), 3.07 (s, 3H); 2.05 à 2.97 (multiplet culminant à 2.84 ppm, 4H). Masse: M⁺: 220; m/e: 117, 77, 75.

Ouverture des acyl-2 cyclobutanones 1g-4g en esters δ-cétoniques 1i-4i et acides δ-cétoniques 1h-4h

Les différentes réactions ont été conduites dans des tubes de RMN avec les acyl-2 cyclobutanones en solution dans CCl₄:

—contenant quelques gouttes de méthanol acidifié ou non, pour l'obtention des esters δ-cétoniques;

—contenant de la silice humide ou de la silice humide en présence d'acide oxalique, pour l'obtention des acides δ-cétoniques.

Les différents paramètres de la réaction sont précisés pour chaque cas; les rendements ont été évalués par RMN. Les produits d'ouverture ont été purifiés par chromatographie sur silice. La synthèse de ces différents composés a déjà été décrite,³² ainsi que quelques propriétés spectrales.³³

Ouverture de l'acétyl-2 cyclobutanone 1g. A partir de la cyclobutanone 1g, avec le méthanol seul, à la température ordinaire, on obtient après 13 hr: l'oxo-5 hexanoate de méthyle 1i. Rendement 100%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 1730 (ν_{C=O} ester), 1715 (ν_{C=O} cétone). RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.6 (s, 3H); 1.71-2.61 (massif culminant à 2.06 ppm, 9H). Masse: m/e = 113, 85, 59, 43 (déjà décrit³⁶).

A partir de la cyclobutanone 1g, avec la silice humide, à une température de 60°, on obtient après 10 hr: l'acide oxo-5 hexanoïque 1h. Rendement ~50%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3550 (OH libre), 3400-2300 (OH lié), 1700 (ν_{C=O} acide + cétone).

Ouverture de l'acétyl-2 méthyl-2 cyclobutanone 2g. A partir de la cyclobutanone 2g, avec le méthanol acidifié, à la température ordinaire, on obtient après quelques secondes: le méthyl-4 oxo-5 hexanoate de méthyle 2i. Rendement 100%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 1730 (ν_{C=O} ester), 1715 (ν_{C=O} cétone). RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.63 (s, 3H); 1.5-2.7 (massif culminant à 2.11 ppm, 8H); 1.08 (d, 3H).

A partir de la cyclobutanone 2g, avec la silice humide en présence d'acide oxalique, à la température ordinaire, on obtient après 12 hr: l'acide méthyl-4 oxo-5 hexanoïque 2h. Rendement 50%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3600-2500 (OH), 1715 (ν_{C=O} acide + cétone). RMN (CCl₄) δ (ppm): 1.55-2.63 (massif culminant à 2.13 ppm, 8H); 1.11 (d, 3H).

Ouverture de la benzoyl-2 méthyl-2 cyclobutanone 3g. A partir de la cyclobutanone 3g avec le méthanol acidifié, à la température ordinaire, on obtient après quelques secondes: le méthyl 4 oxo-5 phényl-5 pentanoate de méthyle 3i. Rendement 100%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3050, 1730 (ν_{C=O} ester), 1680 (ν_{C=O} cétone), 1590, 695. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.8-8.2 (m, 2H); 7.2-7.62 (m, 3H); 3.3-3.8 (massif culminant à 3.6 ppm, 4H); 1.5-2.45 (massif, 4H); 1.16 (d, 3H). Masse: M⁺: 220 (faible); m/e = 105, 77, 59.

A partir de la cyclobutanone 3g, avec la silice humide en présence d'acide oxalique, à la température ordinaire, on obtient après 24 hr: l'acide méthyl-4 oxo-5 phényl-5 pentanoïque 3h. Rendement ~50%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3400-2300 (OH), 1700 (ν_{C=O} acide), 1680 (ν_{C=O} cétone), 690. RMN (CCl₄) δ (ppm): 9.08-9.75 (s élargi, 1H); 7.68-8.28 (m, 2H); 7.17-7.68 (m, 3H); 3-3.78 (m, 1H); 1.48-2.58 (massif, 4H); 1.21 (d, 3H).

Ouverture de la benzoyl-2 cyclobutanone 4g. A partir de la cyclobutanone 4g, avec le méthanol acidifié, à la température ordinaire, on obtient après quelques secondes: l'oxo-5 phényl-5 pentanoate de méthyle 4i. Rendement ~50%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3050, 1730 (ν_{C=O} ester), 1685 (ν_{C=O} cétone), 1590, 685. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.71-8.16 (m, 2H); 7.16-7.71 (m, 3H); 3.62 (s, 3H);

2.98 (t, 2H); 1.77–2.58 (massif, 4H). Masse: M^+ : 206 (faible); $m/e = 147$, **105**, 77, 59.

A partir de la cyclobutanone **4g**, avec la silice humide en présence d'acide oxalique, à la température ordinaire, on obtient après 16 hr: l'acide oxo-5 phényl-5 pentanoïque **4h**. Rendement 60%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3500 (OH libre), 3400–2300 (OH lié), 1730–1700 (ν_{C=O} acide), 1680 (ν_{C=O} cétone), 1590; pour un spectre déjà décrit voir ref. 34. RMN (CCl₄) δ (ppm): 9.95–10.75 (s élargi, 1H); 7.68–8.17 (m, 2H); 7.17–7.68 (m, 3H); 3.04 (t, 2H); 1.8–2.8 (massif, 4H).

Formation de la dihydro-3,4 phényl-6 pyrone-2 **12** à partir de la benzoyl-2 cyclobutanone **4g**

Une suspension de LiBr (0,100 g) dans 10 cm³ de CCl₄ contenant 0,330 g de benzoyl-2 oxaspiropentane **4a** est agitée pendant 45 min à 45°. Après addition de 10 cm³ de pentane au milieu réactionnel, le précipité de LiBr est filtré, lavé sur filtre par du pentane et le filtrat concentré sous pression réduite. L'analyse par spectroscopie de RMN du produit brut montre en réalité la disparition de la benzoyl-2 cyclobutanone **4g** et la formation d'un nouveau produit. Le produit brut (0,351 g) est alors chromatographié sur silice, on isole 0,192 g de lactone **12** (Rendement 58%) et 0,074 g d'acide **4h**, correspondant à l'ouverture partielle de la lactone **12** sur la silice. Dihydro-3,4 phényl-6 pyrone-2 **12** (déjà décrite³⁵). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1775 (ν_{C=O}), 1675–1660, 685. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.17–7.75 (massif culminant à 7.31 ppm, 5H); 5.71 (m, 1H); 2.55 (m, 4H). Masse: M^+ : 174; $m/e = 146$, **105**, 77. Acide oxo-5 phényl-5 pentanoïque **4h**; caractéristiques spectrales en accord avec celles déjà observées pour ce composé (voir plus haut).

REFERENCES

- ¹F. Huet, A. Lechevallier et J. M. Conia, *Chemistry Lett.* **11**, 1515 (1981).
- ^{2a}J. Ficini et A. M. Touzin, *Bull. Soc. Chim. France* 2385 (1972); ^bJ. Ficini, J. D'Angelo, A. Eman et A. M. Touzin, *Tetrahedron Lett.* 683 (1976); ^cW. C. Agosta et D. K. Herron, *J. Org. Chem.* **34**, 2782 (1969); ^dJ. Ficini et A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 885 (1970).
- ^{3a}P. Amice et J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 479 (1974); ^bK. C. Brannock, R. D. Burpitt et J. G. Thweatt, *J. Org. Chem.* **29**, 940 (1964); ^cT. Cohen et J. R. Matz, *Tetrahedron Lett.* 2455 (1981); J. R. Matz et T. Cohen, *Ibid.* 2459 (1981) et réfs citées; ^dB. M. Trost, D. E. Keeley et M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3068 (1973); ^eB. M. Trost, D. E. Keeley, M. C. Arndt et M. J. Bogdanowicz, *Ibid.* **99**, 3088 (1977); ^fJ. Salaün, A. Fadel et J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **16**, 1429 (1979).
- ^{4a}J. Salaün et J. M. Conia, *J. C. S. Chem. Comm.* 1579 (1971); ^bJ. Salaün, J. Champion et J. M. Conia, *Organic Syntheses*, **57**, 36 (1977); ^cJ. Salaün, B. Garnier et J. M. Conia, *Tetrahedron* **30**, 1413 (1974).
- ⁵A. Lechevallier, F. Huet et J. M. Conia, *Tetrahedron* **39**, 3307 (1983).
- ⁶E. Weitz et A. Scheffer, *Ber.* **54**, 2327 (1921).
- ⁷I. N. Nazarov et A. A. Akhrem, *Zh. Obshch. Khim.* **20**, 2183 (1950).
- ⁸J. L. Pierre, *Ann. Chim.* 159 (1966).
- ^{9a}R. L. Wasson et H. O. House, *Organic Syntheses* **37**, 58 (1957); ^bE. Klein et G. Ohloff, *Tetrahedron* **19**, 1091 (1963); ^cG. B. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4901 (1959).
- ¹⁰N. G. Yang et R. A. Finnegan, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5845 (1958).
- ¹¹A. Lechevallier, F. Huet et J. M. Conia, *Tetrahedron* **39**, 3317 (1983).
- ^{12a}C. O. Guss et G. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2549 (1955); ^bR. Filler, *Chem. Rev.* **63**, 21 (1963).
- ^{13a}M. Montury et J. Gore, *Tetrahedron*, **33**, 2819 (1977); ^bD. Swern, *Organic Peroxides*, Vol. II. Wiley-Interscience, New York; ^cH. J. Shine et G. E. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2434 (1958); ^dJ. T. Pinhey et K. Shaffner, *Tetrahedron Lett.* 601 (1965); ^eK. L. Williamson, J. I. Coburn et M. F. Herr, *J. Org. Chem.* **32**, 3934 (1967).
- ^{14a}E. D. Mihelich, *Tetrahedron Lett.* 4729 (1979); ^bB. E. Rossiter, T. R. Verhoeven et K. B. Sharpless, *Ibid.* 4733 (1979).
- ^{15a}H. H. Wasserman et N. E. Aubrey, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 590 (1955); ^bH. E. Zimmerman, L. Singer et B. S. Thyagarajan, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 108 (1959).
- ¹⁶A. J. Fatiadi, *Synthesis* 65 et 133 (1976).
- ^{17a}E. J. Corey et G. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **399** (1979); ^bE. J. Corey et J. W. Suggs, *Ibid.* 2647 (1975); E. J. Corey et D. L. Boger, *Ibid.* 2461 (1978).
- ¹⁸J. San Filippo, Jr. et C. I. Chern, *J. Org. Chem.* **42**, 2182 (1977).
- ¹⁹S. J. Flatt, G. W. J. Fleet et B. J. Taylor, *Synthesis* 815 (1979).
- ²⁰B. M. Trost et M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5311 (1973).
- ^{21a}P. Barret, J. L. Pierre et R. Heilmann, *Bull. Soc. Chim. France* 4735 (1967); ^bH. O. House et J. W. Blaker, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6389 (1958); ^cN. H. Cromwell, *Record of Chem. Progr.* **19**, 214 (1958); ^dH. H. Wasserman, N. E. Aubrey et H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 96 (1953).
- ²²N. H. Cromwell, F. H. Schumacher et J. L. Adelfang, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 974 (1961) et réfs citées.
- ²³B. M. Trost et M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5321 (1973).
- ²⁴J. K. Crandall et W. W. Conover, *J. Org. Chem.* **43**, 3533 (1978).
- ²⁵B. Rickborn et R. M. Gerkin, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1693 (1971).
- ²⁶J. M. Conia et J. Gore, *Structure et Propriétés Moléculaires*. Masson, Paris (1973).
- ^{27a}P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* **28**, 4859 (1972); ^bR. D. Campbell et H. M. Gilow, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1440 (1962); ^cM. Gorodetsky, Z. Luz et Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1183 (1967).
- ²⁸F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet et J. M. Conia, *Synthesis* **63** (1978).
- ^{29a}M. Miyashita, A. Yoshikoshi et P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **42**, 3772 (1977); ^bR. Sterzycki, *Synthesis* 724 (1979).
- ³⁰M. E. Jung, W. A. Andrus et P. L. Ornstein, *Tetrahedron Letters* 4175 (1977).
- ^{31a}K. E. Schulte, I. Mleinek et K. H. Schar, *Arch. Pharm.* 291 (1958); ^bR. Bertocchio, R. Longera et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. France*, 60 (1964); ^cM. Trolliet, R. Longera et J. Dreux, *Ibid.* 1484 (1974).
- ³²R. Bertocchio et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. France* 823 (1962).
- ³³Y. A. Pentin, I. S. Trubnikov, N. P. Shusherina et R. Y. Levina, *Zhur. Obshch. Khim.* **31**, 2092 (1961); I. S. Trubnikov, R. B. Teplinskaya, Y. A. Pentin, N. P. Shusherina et R. Y. Levina, *Ibid.* **33**, 1210 (1963); I. Howe et D. H. Williams, *J. Chem. Soc. B*, 439 (1969).
- ³⁴H. O. House et J. W. Blaker, *J. Org. Chem.* **23**, 334 (1958).
- ³⁵M. Yamamoto, *J. C. S. Chem. Comm.* 649 (1978).
- ³⁶R. Chong et P. S. Clezy, *Aust. J. Chem.* **20**, 123 (1966); A. C. Noble et W. W. Nawar, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 92 (1975).