

## ETUDE DE L'ACTION DES ALKYL MAGNESIENS PRIMAIRES ET ARYL MAGNESIENS SUR LES ANHYDRIDES TRICYCLIQUES PONTES

P. CANONNE\*, M. AKSSIRA et G. FYTAS

Département de chimie, Faculté des sciences et de génie, Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4

(Received in France 24 May 1983)

**Résumé**—La réaction des alkylmagnésiens primaires et organomagnésiens aromatiques sur les anhydrides bicycliques pontés adduits du furanne et cyclopentadiène conduit à la formation de lactones tricycliques dialkylées par une double addition du réactif de Grignard sur le carbonyle en passant par un céto-carboxylate. Les lactones conduisent par la réaction rétro-Diels-Alder aux buténolides correspondants.

**Abstract**—The reaction of primary alkyl and aromatic Grignard reagents with bridged tricyclic di-carboxylic anhydrides gives the corresponding dialkylated tricyclic lactones via di-addition process. The lactones were transformed by retro-Diels-Alder reactions into 4,4-dialkylated butenolides.

Parmi les premiers travaux de Grignard relatifs à la préparation d'alcools tertiaires, on trouve la réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur les anhydrides acétique et benzoïque.<sup>1</sup>

Bauer<sup>2</sup> par la suite a vérifié ces résultats avec les anhydrides cycliques, plus particulièrement avec le phtalique et obtint les phtalides disubstitués alors que Weizmann<sup>3</sup> rapporte la formation de la triphényl-2,4,4 butyrolactone avec un rendement de 7.7%.

Fournier<sup>4</sup> auparavant découvrit la possibilité de n'effectuer qu'une seule introduction d'organomagnésien sur les anhydrides, pour accéder par addition inverse et à basse température aux cétones ou cétoacides. Cette méthode a été largement utilisée avant et après les développements apportés par Weizmann<sup>3</sup> et Newman<sup>6</sup> et fut exploitée par de nombreux chimistes.<sup>7</sup>

Jusqu'à nos jours l'intérêt synthétique des anhydrides a été surtout limité à la synthèse des cétones et dicétones,<sup>8</sup> à juste titre d'ailleurs car aucune étude systématique n'a donné à penser que les anhydrides cycliques sont des substrats potentiels pour la synthèse des lactones dialkylées.

Entre temps de nombreuses méthodes furent développées<sup>9</sup> pour remplacer celle de Grignard et Bauer que cependant nous avons utilisée avec succès dans le cas des organodimagnésiens pour synthétiser les spiro-lactones.<sup>10</sup>

Dans le présent travail, nous rapportons des résultats obtenus par action des alkylmagnésiens primaires et aromatiques sur les anhydrides tricycliques pontés (I, II et III). Ces composés offrent l'avantage d'avoir une structure encombrée et conséquemment permettent de mettre en évidence la présence éventuelle des réactions compétitives. En outre, les lac-

tones tricycliques obtenues donnent accès aisément aux (5H)furannones-2 disubstituées. Comme nous l'avons précédemment rapporté,<sup>11</sup> les lactones, adduits du furanne donnent lieu à la réaction rétro Diels-Alder dans des conditions plus faciles que les lactones *endo* et *exo* adduits du cyclopentadiène.

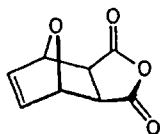
Ainsi en premier lieu, nous avons réalisé une étude systématique en utilisant l'anhydride oxa-7 *exo* bicyclo[2.2.1]heptène-5 dicarboxylique-2,3 (I) en le faisant réagir en présence de quantités variables d'organomagnésien, à la température ambiante en pendant une durée prolongée de seize heures, afin de favoriser la formation des diols. Dans toutes ces réactions nous n'avons pas trouvé en quantité notable les hydroxycétones ni les diols, correspondant à une attaque subséquente de l'organomagnésien sur le carboxylate, comme ce fut mentionné précédemment dans la littérature.<sup>12</sup>

Dans le cas d'utilisation de quantités stœchiométriques de ces mêmes organomagnésiens, les cétoacides correspondants ne se sont pas manifestés. Ceci nous permet de penser que la réactivité du carbonyle de l'anhydride diffère peu de la réactivité de celui de la cétone intermédiaire.

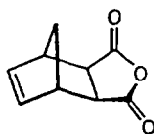
Tous les organomagnésiens primaires et aromatiques ont donné les lactones tricycliques adduits de furanne (1-12) avec des rendements supérieurs à ceux qui ont été décrits pour les phtalides<sup>2</sup> quelles que soient les conditions expérimentales et la nature de R (équation 1).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le cas des organodimagnésiens avec l'anhydride I, et nous incitent à étendre l'application de cette méthode aux anhydride *endo* et *exo* bicyclo [2.2.1]heptène-5 dicarboxylique-2,3.

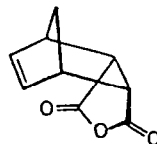
Dans les mêmes conditions expérimentales et en



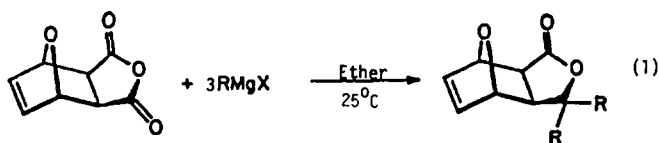
I



II



III



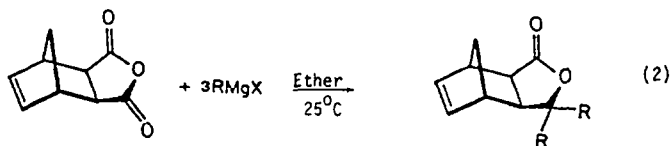
- |  |  |  |
|--|--|--|
| 1: R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -   | 5: R=nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -               | 9: R=p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> - |
| 2: R=nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -  | 6: R=iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -                | 10: R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -                                  |
| 3: R=nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -  | 7: R=C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -                 | 11: R=o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                |
| 4: R=nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> - | 8: R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> - | 12: R=p-CℓC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                              |

choisissant quelques organomagnésiens nous les avons opposés à l'anhydride *exo* bicyclo[2.2.1]heptène-5 dicarboxylique-2,3 (II) qui, par sa structure présente une gêne stérique, tout au moins lors de la deuxième attaque sur le cétocarboxylate intermédiaire, afin de vérifier la présence de cétoacides et les rendements en lactones correspondantes.

En utilisant les conditions normales (trois équivalents de (RMgX) pour un équivalent d'anhydride), nous avons obtenu les lactones (13–18) avec d'excellents rendements (éqn 2). Nous supposons que la réaction conduisant à la formation des lactones est générale, et pour le vérifier nous utilisons l'anhydride *endo* bicyclo[2.2.1]heptène-5 dicarboxylique-2,3 (III).

Un grand choix de lactones *endo* tricycliques pontées disubstituées (19–28) sont issues de cette réaction avec d'aussi bons rendements (équation 3). Il apparaît que, malgré l'accessibilité de l'hydrogène en α du carbonyle du cétocarboxylate intermédiaire, la réaction d'énolisation ne se trouve pas favorisée et que la réaction d'addition prends sélectivement place comme il a été observé dans le cas des di(bromomagnésio)-1,4-butane et -1,5 pentane.<sup>13</sup>

Il ressort de notre étude que les observations de Grignard et Bauer s'appliquent aussi dans le cas des anhydrides pontés lorsqu'on les fait réagir avec des alkylmagnésiens primaires et aromatiques et effacent les doutes sur les autres réactions possibles.<sup>12</sup> Ainsi il



- |   |   |   |
|---|---|---|
| 13: R=nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -  | 15: R=p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> - | 17: R=o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - |
| 14: R=nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> - | 16: R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -                                   | 18: R=p-CℓC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -               |

Tableau 1. RMN <sup>1</sup>H: valeurs comparatives de quelques lactones bicycliques pontées

Lactones	Déplacements chimiques <sup>b)</sup>			constantes de couplage en Hz				
	H-1	H-2	H-6	H-7	J <sub>1,2</sub>	J <sub>2,6</sub>	J <sub>6,7</sub>	Δν/5 <sup>a)</sup>
2	5,12	2,90	2,26	5,12	0	7,5	0	7,68
5	5,24	2,94	2,27	5,14	0	7,5	0	8,04
10	5,35	3,30	2,99	4,46	0	7,5	0	3,72
13	3,27	2,77	3,10	2,94	<1	7,5	<1	8,04
14	3,30	2,77	2,12	3,00	<1	7,5	<1	7,80
15	3,36	3,28	2,90	2,50	<1	7,5	<1	4,56
20	3,24	3,42	2,77	3,05	5	8,5	4	6,88
23	3,21	3,40	2,74	3,05	5	8,5	4	6,98
26	3,31	3,90	3,51	3,10	5	8,1	4	4,12

a) valeurs correspondant à H-2 et H-6; b) tous les spectres ont été enregistrés dans CDCl<sub>3</sub> 50 mg de composé dans 0,5 mL.

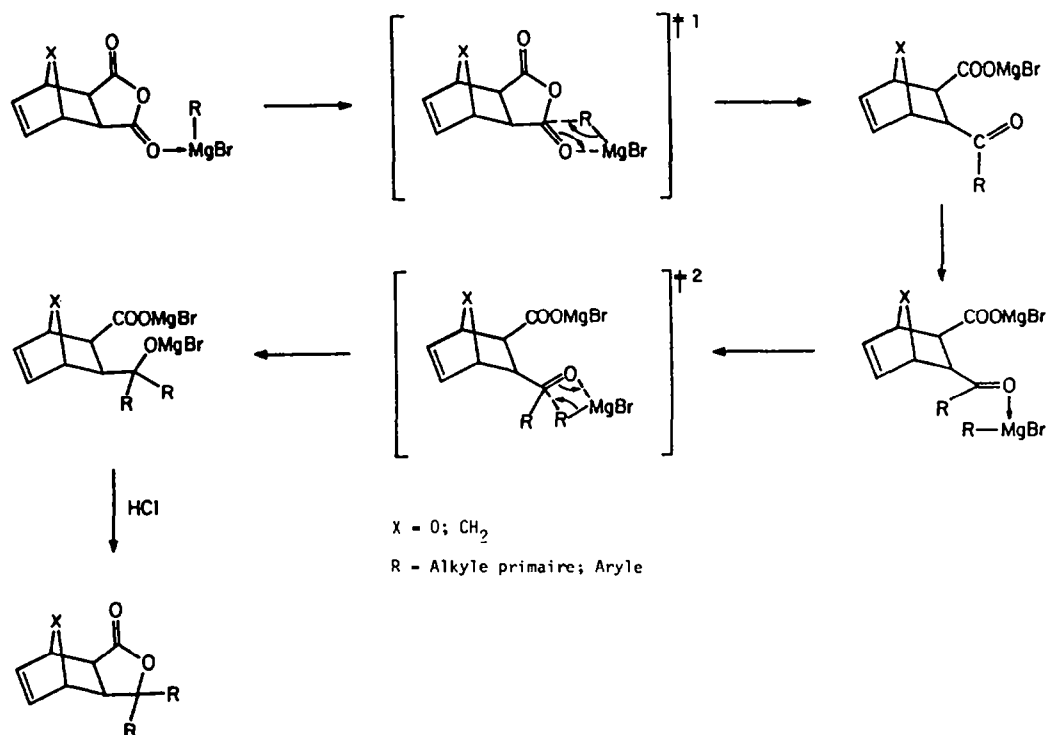


Schéma 1.

est possible de passer directement aux lactones gem disubstituées sans aucune transformation préalable de l'anhydride ponté.

Nous proposons alors (Schéma 1) le même mécanisme réactionnel que dans le cas de l'action des organodimagnésiens, basé sur deux additions consécutives de l'organomagnésien sur le même carbonyle de l'anhydride. Nous précisons que nous effectuons la réaction à la température ambiante et utilisons la méthode d'addition dite "normale".

Ce mécanisme diffère de celui précédemment décrit pour la réaction de Fournier et Newman<sup>12</sup> qui fut repris récemment par la réaction sur les anhydrides mixtes.<sup>8a,b</sup>

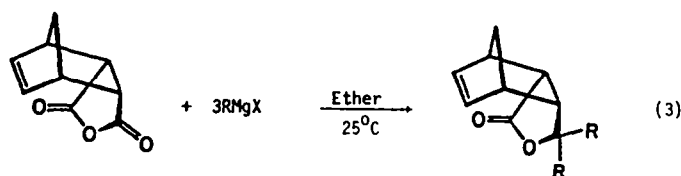
Nous rassemblons dans le Tableau 1 quelques lactones tricycliques pontées issues de trois anhydrides dans le but de comparer les valeurs de leurs déplacements chimiques et de constantes de couplages.

Il ressort de ce tableau que les valeurs de déplacements chimiques sont caractéristiques pour les trois systèmes étudiés. L'influence des groupes

phényles cause un blindage général sur les protons H-1, H-2 et H-6. L'effet est beaucoup plus marqué dans le cas du proton H-6. Dans le cas des lactones *exo*, on observe un blindage du H-7 dû à l'anisotropie du groupe phényle. Les lactones tricycliques sont thermolabiles et sont facilement transformées en (5H)furannones-2 disubstituées (29-40; eqn 4). Conséquemment la présente étude est importante aussi du point de vue synthétique, car la réaction de ces mêmes organomagnésiens sur l'anhydride maléique a conduit à des résultats analogues à ceux précédemment décrits,<sup>14</sup> elle a donné un mélange des composés, difficilement séparables, correspondant à une addition sur le carbonyle et à une addition conjuguée sur la double liaison.

La réaction des organomagnésiens sur les anhydrides pontés constitue une voie rapide, facile et peu coûteuse pour la préparation des furannones gem disubstituées en comparaison des autres méthodes,<sup>15</sup> qui nécessitent des produits et réactifs beaucoup plus élaborés.

En outre notre méthode comparée à celle ré-



19: R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-

20: R=nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-

21: R=nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-

22: R=nC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-

23: R=nC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-

24: R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-

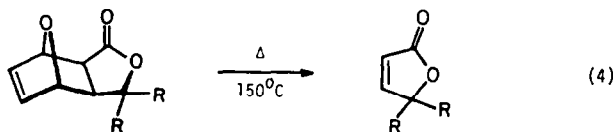
29: R=p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

26: R=p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-

27: R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

28: R=o-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

Tableau 2. Préparation de (5H)furannones via l'éqn (4)



Lactones	Buténolides	Déplacements chimiques <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , TMS)					
		H-3	H-4	C-2	C-3	C-4	C-5
1	29	6,01(d)	7,38(d)	172,96	121,20	159,99	91,72
2	30	6,02(d)	7,40(d)	173,05	121,17	160,02	90,75
3	31	6,83(d)	7,25(d)	173,20	121,32	159,80	91,75
4	32	6,02(d)	7,40(d)	172,97	121,24	159,60	91,68
5	33	6,01(d)	7,30(d)	172,97	121,32	159,80	91,68
6	34	6,10(d)	7,45(d)	172,97	120,87	160,38	91,90
7	35	6,07(d)	7,38(d)	172,23	122,19	158,75	89,70
8	36	5,56(d)	7,05(d)	172,24	122,10	158,69	90,44
9	37	5,69(d)	7,05(d)	172,26	122,20	158,70	90,22
10	38 <sup>b</sup>	6,12(d)	7,93(d)	172,09	119,70	155,99	92,26
11	39	6,16(d)	8,04(d)	172,23	119,41	158,56	93,51
12	40	6,21(d)	7,92(d)	172,20	119,72	158,86	92,34

a)  $J_{3,4}=5,5$  Hz; b) la thermolyse a été effectuée également sur les deux lactones *endo* et *exo* adduits du cyclopentadiène.

cemment rapportée<sup>16</sup> est plus générale, car elle s'applique aux adduits du furanne et du cyclopentadiène et plus efficace car elle élimine le passage de l'anhydride *oxa*-7 bicyclo[2.2.1]heptène-5 dicarboxylique-2,3 aux lactone ou cétoester. Les lactones adduits du furanne sont choisis pour la synthèse des (5H)-furannones-2 dialkylées à cause de la facilité de leur obtention par simple distillation sous vide, alors que les lactones *exo* et *endo* adduits du cyclopentadiène nécessitent un chauffage en tube scellé de leur solution toluénique.

Dans le Tableau 2 sont rassemblées quelques valeurs caractéristiques de déplacements chimiques du proton et du carbone-13. L'examen de ce tableau suggère les remarques suivantes. La présence d'un groupe phényle influence les protons H-3 et H-4. Dans le cas des buténolides **36** et **37**, on observe un blindage de l'ordre de 0.3 ppm alors que dans le cas des buténolides **38**, **39**, **40** un déblindage de 0.5 ppm.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckman IR-4250 (sous forme de film pour les liquides et en dispersion dans CCl<sub>4</sub> ou CHCl<sub>3</sub> pour les solides). Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés avec un appareil Bruker HX-90. Le TMS a été utilisé comme référence interne et CDCl<sub>3</sub> comme solvant. Les spectres RMN <sup>13</sup>C ont été déterminés sur un appareil Bruker WP-80 (20.1 MHz) en solution (0.75 mol/L) dans CDCl<sub>3</sub> en utilisant TMS comme référence interne. Les spectres de masse ont été tracés avec un spectromètre Hewlett-Packard 5992 (GS/MS system). Les analyses C et H ont été effectuées par Galbraith Laboratories. Les analyses chromatographiques sur couches minces ont été réalisées sur des plaques de gel de silice 60F 250 (0.25 nm). Les séparations chromatographiques sur les colonnes sous pression "flash" ont été effectuées sur gel de silice (Woelm 32-63).

#### Matériel de départ

Le tétrahydrofuranne a été distillé sur LiAlH<sub>4</sub> dans des récepteurs préalablement séchés à l'étuve, et a été gardé sur sodium. Le cyclopentadiène est obtenu par distillation du dicyclopentadiène par la méthode habituelle et il est immédiatement utilisé. Les organomagnésiens ont été préparés à partir de bromures d'alkyles, d'arylalkyles fraîchement distillés. Les tournures de magnésium choisies sont celles de marque Fisher M-11. Les anhydrides de départ I, II et III ont été synthétisés selon les méthodes décrites dans la littérature.<sup>17-19</sup>

#### Préparations des lactones tricycliques pontées (1-28). Méthode générale

Dans un tricol de 500 ml muni d'une agitation mécanique étanche, d'une ampoule à additionner, d'un réfrigérant surmonté d'une garde à CaCl<sub>2</sub>. On introduit 2.14 g de Mg (0.088 g atome) et on chauffe le ballon à l'aide d'un brûleur à gaz pour éliminer l'humidité et activer le Mg. Après refroidissement de l'appareillage on couvre le Mg d'une quantité d'une solution de bromure d'alkyle (0.08 mole) dilué dans 80 mL d'éther anhydre. La réaction exothermique démarre d'elle-même, on refroidit avec un bain de glace et on additionne le reste de la solution goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, on laisse agiter une heure à température ambiante et 15 minutes à reflux de l'éther. La solution organomagnésienne est dosée par la méthode de Gilman.<sup>20</sup> Ensuite on ajoute goutte à goutte une solution de (0.025 mole) d'anhydride dans 60 ml de THF anhydre. Après 4 h on effectue l'hydrolyse à 0° avec une solution de HCl 10%, on maintient l'agitation pendant 30 min à 25° pour faciliter la formation de la lactone. On lave ensuite successivement avec Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%, et une solution de NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrée sous vide. Le produit obtenu est purifié par distillation, recristallisation ou chromatographie sur colonne.

*Diethyl-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3* I. Rdt = 95%. Huile décomposée avant son point d'ébullition. IR (film): 1760 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$ : 0.89 (t, 3H, J = 7.5 Hz); 0.99 (t, 3H, J = 7 Hz); 1.50–2.10 (m, 4H); 2.27 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.90 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 5.12 (s, 2H, H-1 et H-7); 6.40 (s, 2H, H-8 et H-9), RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 81.44 C-1; 49.97 C-2; 175.24 C-3; 88.61 C-5; 48.58 C-6; 79.76 C-7; 136.90 C-8; 137.71 C-9. Calc. C, 69.28; H, 7.68; tr C, 68.90; H, 6.45%.

**Dipropyl-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 2.** Rdt = 95%, F = 61° (éther-éther de pétrole). IR (CCl<sub>4</sub>): 1770 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.95 (t, 6H, J = 7.5 Hz); 1.10–1.85 (m, 8H); 2.26 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.90 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 5.12 (s, 2H, H-1 et H-7); 6.45 (s, 2H, H-8 et H-9). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 81.44 C-1, 49.90 C-2; 175.24 C-3, 88.09 C-5; 49.24 C-6; 80.07 C-7; 136.98 C-8; 137.71 C-9. Calc. C, 71.17; H, 8.58; tr C 71.39; H, 8.69%.

**Dibutyl-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 3.** Rdt = 95%, F = 94° (éther-éther de pétrole) (litt. (16) F = 95°). IR (CCl<sub>4</sub>): 1770 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.80–1.10 (m, 6H); 1.17–1.95 (m, 12H); 2.26 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.90 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 5.12 (s, 1H, H-7); 5.24 (s, 1H, H-1); 6.38 (s, 2H, H-8 et H-9). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 88.41 C-1; 49.97 C-2; 175.24 C-3; 88.17 C-5; 49.32 C-6; 80.05 C-7; 137.05 C-8; 137.75 C-9.

**Dipentyl-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 4.** Rdt = 95%, F = 81° (éther-éther de pétrole). IR (CCl<sub>4</sub>): 1770 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.73–1.03 (m, 6H); 1.11–2.00 (m, 16H); 2.27 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 5.13 (s, 1H, H-7); 5.26 (s, 1H, H-1); 6.40 (s, 2H, H-8 et H-9). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 81.44 C-1; 49.98 C-2; 175.17 C-3; 88.17 C-5; 49.32 C-6; 137.12 C-8; 137.70 C-9. Calc. C, 74.00; H, 10.00; tr C 73.83; H, 9.91%.

**Dihéxyl-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 5.** Rdt = 95%, F = 80° (éther-éther de pétrole). IR (CCl<sub>4</sub>): 1770 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.75–1.04 (m, 6H); 1.12–2.00 (m, 20H); 2.27 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.94 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 5.14 (s, 1H, H-7); 5.24 (s, 1H, H-1); 6.48 (s, 2H, H-8 et H-9). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 81.55 C-1; 49.98 C-2; 175.17 C-3; 88.17 C-5; 49.34 C-6; 80.05 C-7; 137.12 C-8; 137.72 C-9. Calc. C, 74.95; H, 10.06; tr C 74.78; H, 9.95%.

**Diisobutyl-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 6.** Cette lactone est purifiée par chromatographie "flash" en éluant avec l'acétate d'éthyle éther de pétrole (30/70). Rdt = 80%. IR (CCl<sub>4</sub>): 1770 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.83–1.11 (m, 12H); 1.50–1.90 (m, 6H); 2.33 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.91 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 5.19 (s, 1H, H-7); 5.28 (s, 1H, H-1); 6.48 (s, 2H, H-8 et H-9). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 81.44 C-1; 50.78 C-2; 174.17 C-3; 86.41 C-5; 49.84 C-6; 80.05 C-7; 137.28 C-8 et C-9. Calc. C, 72.69; H, 9.15; tr C, 72.85; H, 9.21%.

**Diallyl-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 7.** Purifier par chromatographie sur gel de silice en éluant avec acétate d'éthyle-éther de pétrole (30/70). Rdt = 65%. IR (CCl<sub>4</sub>): 3070, 1770 et 1640 cm<sup>-1</sup>. RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.28–2.77 (m, 4H); 2.39 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.89 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 4.96–5.40 (m, 6H); 5.45–6.31 (m, 2H); 6.45 (s, 2H, H-8 et H-9). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 81.50 C-1; 50.20 C-2; 174.91 C-3; 86.30 C-5; 48.58 C-6; 79.92 C-7; 137.07 C-8 137.6 C-9. Calc. C, 72.39; H, 6.94; tr C, 72.50; H, 703%.

**Dibenzyl-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 8.** Rdt = 95%, F = 164° (benzène-hexane). IR (CCl<sub>4</sub>): 1770 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.77 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.5 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-1); 2.53 (d, 1H, J = 14 Hz), 2.49 (d, 2H, J = 14 Hz); 5.37 (d, 1H,  $J_{7,8}$  = 1.5 Hz, H-7); 5.37 (d, 1H,  $J_{1,9}$  = 1.5 Hz, H-1); 6.30 (dd, 1H,  $J_{7,8}$  = 1.5 Hz et  $a_{J,9}$  = 5.5 Hz, H-8); 6.44 (dd, 1H,  $J_{1,9}$  = 1.5 Hz,  $J_{8,9}$  = 5.5 Hz, H-9), 6.68–7.24 (m, 10H). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 81.59 C-1; 50.12 C-2; 175.17 C-3; 86.44 C-5; 49.53 C-6; 79.78 C-7; 137.28 C-8 et C-9. Calc. C, 79.49; H, 6.06; tr C, 79.20; H, 5.90%.

**Di(p-méthylbenzyl)-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 9.** Rdt = 95%, F = 186° (benzène-hexane), IR (CHCl<sub>3</sub>) 1765 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.85 (d,

1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.25 (s, 3H); 2.30 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 2.35 (s, 3H); 2.50 (d, 2H, J = 15 Hz); 2.95 (d, 2H, J = 15 Hz); 5.15 (s, 1H, H-7); 5.35 (s, 1H, H-1); 6.40 (s, 2H, H-8 et H-9); 7.10 (s, large, 4H); 7.30 (s large, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  81.61 C-1; 50.10 C-2; 175.20 C-3; 86.40 C-5, 49.50 C-6, 79.80 C-7; 137.30 C-8 et C-9. Calc. C, 79.97; H, 6.71; tr C, 80.22; H, 6.85%.

**Diphényl-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 10.** Rdt = 90%, F = 139° (benzène-hexane) (litt. (16) 138°). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1770 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.29 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 3.30 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 4.46 (s, 1H, H-7); 5.35 (s, 1H, H-1); 6.45 (s, 2H, H-8 et H-9); 7.20–7.50 (m, 10H). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 81.88 C-1; 50.22 C-2; 174.88 C-3; 89.93 C-5; 49.61 C-6; 81.39 C-7; 135.90 C-8; 138.29 C-9.

**Di(o-méthylphényl)-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 11.** Rdt = 90%, F = 143° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1765 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.78 (s, 3H); 2.81 (s, 3H); 3.06 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 3.75 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 4.05 (s, 1H, H-7); 5.25 (s, 1H, H-1) 6.42 (s, 2H, H-8 et H-9); 7.05 (m, 6H); 7.40 (m, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 82.02 C-1; 49.46 C-2; 174.80 C-3; 90.35 C-5; 48.14 C-6; 81.29 C-7; 136.90 C-8, 138.58 C-9. Calc. C, 80.45; H, 6.75; tr C, 80.63; H, 6.59%.

**Di(p-chlorophényl)-5,5 dioxo-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 12.** Rdt = 90%, F = 135° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1770 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.02 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 3.26 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 4.45 (s, 1H, H-7); 5.36 (s, 1H, H-1); 6.45 (s, 2H, H-8 et H-9); 7.20–7.40 (m, 8H); RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 81.95 C-1; 51.44 C-2; 174.29 C-3; 89.05 C-5; 49.53 C-6; 81.58 C-7; 137.26 C-8; 138.07 C-9. Calc. C, 64.35; H, 3.78, Cl, 18.99; tr C, 64.62; H, 3.56; Cl, 19.20%.

**Dipropyl-5,5 oxa-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 13.** Rdt = 93%,  $E_{b,0.5}$  = 132–134°. IR (film): 1765 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^{14}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.77–1.11 (m, 6H); 1.16–1.88 (m, 10H); 2.10 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.77 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 2.88–3.00 (m, 1H, H-7); 3.22–3.33 (m, 1H, H-1); 6.35 (m, 2H, H-8 et H-9). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 49.97 C-1 et C-7; 45.87 C-2; 177.58 C-3; 88.39 C-5; 44.56 C-6; 137.93 C-8; 139.24 C-9; 43.92 C-10. *m/e* 235(M<sup>+</sup>); 170M<sup>+</sup>-65); 66(M<sup>+</sup>-174). Calc. C, 76–88; H, 9.46; tr C, 76.65; H, 9.34%.

**Dihéxyl-5,5 oxa-4, exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 14.** Rdt = 88%,  $E_{b,0.5}$  = 180°. IR (film) 1765 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.78–1.12 (m, 6H); 1.16–1.9 (m, 22H); 2.12 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.77 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 2.90–3.10 (m, 1H, H-7); 3.82–3.35 (m, 1H, H-1); 6.37 (m, 2H, H-8 et H-9). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 50.41 C-1 et C-7; 45.95 C-2; 177.58 C-3, 88.46 C-5; 45.92 C-6; 137.99 C-8; 139.88 C-9; 43.96 C-10 *m/e* 318(M<sup>+</sup>); 253(M<sup>+</sup>-65), 233(M<sup>+</sup>-85); 167((M<sup>+</sup>-85)-66); 66(M<sup>+</sup>-252). Calc. C, 79.19; H, 10.76; tr C, 78.95; H, 10.80%.

**Di(p-méthylbenzyl)-5,5 oxa-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 15.** Rdt = 90%, F = 158° (benzène-hexane) IR (CHCl<sub>3</sub>) 1760 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.41 (m, 2H, H-10); 2.02 (dd, 1H,  $J_{6,7}$  = 5 Hz et  $J_{2,6}$  = 8.5 Hz, H-6); 2.30 (s, 3H); 2.35 (s, 3H); 2.48 (d, 1H, J = 14 Hz); 2.83 (d, 2H, J = 14 Hz); 3.02 (dd, 1H,  $J_{1,2}$  = 4 Hz et  $J_{2,6}$  = 8.5 Hz, H-2); 3.16 (m, 1H, H-1); 3.25 (d, 1H, J = 14 Hz); 6.30 (m, 2H, H-8 et H-9); 7.11 (m, 8H). RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 50.20 C-1; 46.70 C-2; 177.70 C-3; 90.21 C-5; 46.32 C-2; 48.90 C-7; 137.90 C-8, 139.62 C-9; 43.91 C-10 *m/e* 358(M<sup>+</sup>-65); 253(M<sup>+</sup>-105); 66(M<sup>+</sup>-292). Calc. C, 83.76; H, 7.31; tr C, 83.92; H, 7.40%.

**Diphényl-5,5 oxa-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 16.** Rdt = 90%, F = 173° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1765 cm<sup>-1</sup>  $\nu\text{C=O}$ . 1.40 (s, 2H, H-10); 2.5 (m, 1H, H-7); 2.9 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-6); 3.28 (d, 1H,  $J_{2,6}$  = 7.5 Hz, H-2); 3.36 (m, 1H, H-1); 6.28 (m, 2H, H-8 et H-9); 7.35 (m, 10H); RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 51.80 C-1; 48.61 C-2; 176.71 C-3; 89.93 C-5; 45.95 C-6; 48.30 C-7; 138.43 C-8; 139.61 C-9; 43.68 C-10. *m/e* 302(M<sup>+</sup>); 237(M<sup>+</sup>-65); 66(M<sup>+</sup>-236). Calc. C, 83.42; H, 6.00; tr C, 83.35; H, 5.92%.

*Di(o-méthylphényl)-5,5 oxa-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 17.* Rdt = 86%, F = 150° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1760 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.40 (m, 2H, H-10); 1.83 (s, 6H); 2.10 (m, 1H, H-7); 2.98 (d, 1H, J<sub>2,6</sub> = 7.5 Hz, H-6); 3.38 (m, 1H, H-1); 3.61 (d, 1H, J<sub>2,6</sub> = 7.5 Hz, H-2); 6.30 (m, 2H, H-8 et H-9); 7.10 (m, 6H); 7.68 (m, 2H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.61 C-1; 46.62 C-2; 176.71 C-3; 90.44 C-5; 45.58 C-6; 48.29 C-7; 138.43 C-8; 139.7 C-9; 43.90 C-10. m/e 330(M<sup>+</sup>); 265(M<sup>+</sup>-65); 66(M<sup>+</sup>-264). Calc. C, 83.60; H, 6.71; tr C, 83.42; H, 6.61%.

*Di(p-chlorophényl)-5,5 oxa-4,10 exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 18.* Rdt = 95%, F = 170° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1760 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.32 (m, 2H, H-10); 2.54 (m, 1H, H-7); 2.88 (d, 1H, H<sub>2,6</sub> = 7.5 Hz, H-6); 3.28 (d, 1H, J<sub>2,6</sub> = 7.5 Hz, H-2); 3.36 (m, 1H, H-1); 6.30 (m, 2H, H-8 et H-9); 7.30 (m, 8H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 51.58 C-1; 46.61 C-2; 177.97 C-3; 88.90 C-5; 45.95 C-6; 49.75 C-7; 138.58 C-8; 139.32 C-9; 43.53 C-10. m/e 371(M<sup>+</sup>); 306(M<sup>+</sup>-65); 66(M<sup>+</sup>-305). Calc. C, 67.95; H, 4.34; Cl, 19.10; tr C, 67.71; H, 4.40; Cl, 19.25%.

*Diéthyl-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 19.* Rdt = 90%, Eb = 130°. IR (film) 1760 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.80-1.20 (m, 6H); 1.35-1.90 (m, 6H); 2.75 (dd, 1H, J<sub>6,7</sub> = 4 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-6); 3.0-3.25 (m, 1H, H-7); 3.30-3.45 (m, 1H, H-1); 3.50 (dd, 1H, J<sub>1,2</sub> = 5 Hz, H-2); 6.35 (s, 2H, H-8 et H-9). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.60 C-1; 49.76 C-2; 177.13 C-3; 89.27 C-5; 45.13 C-6; 44.92 C-7; 134.85 C-8; 136.02 C-9; 52.90 C-10. m/e 206(M<sup>+</sup>); 141(M<sup>+</sup>-65); 66(M<sup>+</sup>-240). Calc. C, 75.69; H, 8.79; tr C, 75.55; H, 8.90%.

*Dipropyl-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 20.* Rdt = 90%, Eb<sub>7</sub> = 130°. IR (film) 1760 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.78-1.09 (m, 6H); 1.17-1.78 (m, 10H); 2.77 (dd, 1H, J<sub>6,7</sub> = 4 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-6); 3.00-3.13 (m, 1H, H-7); 3.16-3.32 (m, 1H, H-1); 3.42 (dd, 1H, J<sub>1,2</sub> = 5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-2); 6.26 (s, 2H, H-8; H-9). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.53 C-1; 50.41 C-2; 177.31 C-3; 88.75 C-5; 45.37 C-6; 134.93 C-8; 136.02 C-9; 52.97 C-10. m/e 235(M<sup>+</sup>); 170(M-65); 66(M-169). Calc. C, 76.88; H, 9.46; tr C, 76.64; H, 9.32%.

*Dibutyl-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 21.* Rdt = 90%, Eb<sub>0,5</sub> = 140°. IR (film) 1760 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.78-1.11 (m, 6H); 1.17-1.78 (m, 14H); 2.77 (dd, 1H, J<sub>6,7</sub> = 4 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-6); 3.00-3.13 (m, 1H, H-7); 3.17-3.30 (m, 1H, H-1); 3.35 (dd, 1H, J<sub>1,2</sub> = 5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-2); 6.26 (m, 2H, H-8 et H-9). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.55 C-1; 50.38 C-2; 177.60 C-3; 88.73 C-5; 45.32 C-6; 44.88 C-7; 134.79 C-8; 136.05 C-9; 52.88 C-10. m/e 262(M<sup>+</sup>); 177(M<sup>+</sup>-65); 66(M<sup>+</sup>-176). Calc. C, 77.82; H, 9.99; tr C, 78.02; H, 9.85%.

*Dipentyl-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 22.* Rdt = 90%, Eb<sub>0,2</sub> = 144.146°. IR (film) 1765 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.78-1.06 (m, 6H); 1.17-1.67 (m, 18H); 2.77 (dd, 1H, J<sub>6,7</sub> = 4 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-6); 3.00-3.12 (m, 1H, H-7); 3.17-3.32 (m, 1H, H-1); 3.43 (dd, 1H, J<sub>1,2</sub> = 5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-2); 6.30 (s, 2H, H-8 et H-9). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.55 C-1; 50.36 C-2; 177.68 C-3; 88.73 C-5; 45.33 C-6; 44.88 C-7; 134.79 C-8 et C-9; 52.88 C-10. m/e 290(M<sup>+</sup>); 225(M<sup>+</sup>-65); 66(M<sup>+</sup>-224). Calc. C, 78.57; H, 10.41; tr C, 78.37; H, 10.35%.

*Dihexyl-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 23.* Rdt = 88%, Eb<sub>0,02</sub> = 170°. IR (film) 1765 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.72-1.06 (m, 6H); 1.12-1.72 (m, 22H); 2.74 (dd, 1H, J<sub>6,7</sub> = 4 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-6); 3.00-3.11 (m, 1H, H-7); 3.17-3.30 (m, 1H, H-1); 3.40 (dd, 1H, J<sub>1,2</sub> = 5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-2); 6.33 (m, 2H, H-8 et H-9). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.60 C-1; 50.49 C-2; 177.51 C-3; 88.75 C-5; 45.32 C-6; 45.44 C-7; 134.85 C-8; 136.15 C-9; 52.98 C-10. m/e 318(M<sup>+</sup>). Calc. C, 79.19; H, 10.76; tr C, 79.00; H, 10.62%.

*Dibenzyl-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 24.* Rdt = 90, F = 174° (benzène-hexane). IR (CCl<sub>4</sub>): 1770 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.32 (m, 1H, H-10); 1.56 (m, 1H, H-10); 1.98 (dd, 1H, J<sub>6,7</sub> = 5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz,

H-6); 2.48 (d, 1H, J = 14 Hz); 2.83 (d, 2H, J = 14 Hz); 2.88 (dd, 1H, J<sub>1,2</sub> = 4 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-2); 2.90 (m, 1H, H-7); 3.11 (m, 1H, H-1); 3.25 (d, 1H, J = 14 Hz); 6.20 (m, 2H, H-8 et H-9); et 7.15 (m, 10H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 39.46 C-1; 50.46 C-2; 177.58 C-3; 87.14 C-5; 45.51 C-6; 44.56 C-7; 134.56 C-3; 136.61 C-9; 52.83 C-10. m/e 330(M<sup>+</sup>); 265(M<sup>+</sup>-65); 231(M<sup>+</sup>-91); 166(M<sup>+</sup>-91)-65); 66(M<sup>+</sup>-264). Calc. C, 83.60; H, 6.71; tr C, 83.42; H, 6.85%.

*Di(p-méthylbenzyl)-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 25.* Rdt = 90%, F = 185° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1765 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.52 (m, 4H); 2.28 (s, 3H); 2.37 (s, 3H); 2.45 (d, 1H, J = 14 Hz), 2.89 (d, 2H, J = 14 Hz); 3.04-3.20 (m, 2H, H-1, H-7); 6.14 (m, 2H, H-8 et H-9); 7.11 (m, 8H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.50 C-1; 50.46 C-2; 177.60 C-3; 87.16 C-5; 45.51 C-6; 44.56 C-7; 134.58 C-8; 136.60 C-9; 52.81 C-10. m/e 358(M<sup>+</sup>). Calc. C, 83.76; H, 7.31; tr C, 83.60; H, 7.41%.

*Diphényl-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 26.* Rdt = 90%, F = 184° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1765 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.22-1.55 (m, 2H, H-10); 3.00-3.20 (m, 1H, H-7); 3.22-3.45 (m, 1H, H-1); 3.51 (dd, 1H, J<sub>6,7</sub> = 3.5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-6); 3.90 (dd, 1H, J<sub>1,2</sub> = 3.5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-2); 5.17 (dd, 1H, J<sub>7,8</sub> = 3 Hz, J<sub>8,9</sub> = 5.5 Hz, H-8); 6.12 (dd, 1H, J<sub>1,9</sub> = 3.5 Hz, J<sub>8,9</sub> = 5.5 Hz, H-9); 7.30 (m, 10H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.53 C-1; 51.29 C-2; 176.70 C-3; 89.41 C-5; 47.26 C-6; 45.87 C-7; 127.90 C-8; 134.99 C-9; 52.68 C-10. m/e 302(M<sup>+</sup>); 237(M<sup>+</sup>-65); 66(M<sup>+</sup>-236). Calc. C, 83.42; H, 6.00; tr C, 83.61; H, 6.16%.

*Di(o-éthylphényl)-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 27.* Rdt = 75%, F = 185° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1762 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.5C (m, 2H, H-10); 1.86 (s, 3H); 1.96 (s, 3H); 2.63 (m, 1H, H-7); 3.40 (m, 1H, H-1); 3.57 (dd, 1H, J<sub>6,7</sub> = 5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-6); 4.37 (dd, 1H, J<sub>1,2</sub> = 3.5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-2); 5.35 (dd, 1H, J<sub>7,8</sub> = 3 Hz, J<sub>8,9</sub> = 5.5 Hz, H-8); 6.20 (dd, 1H, J<sub>1,9</sub> = 3 Hz, J<sub>8,9</sub> = 5.5 Hz, H-9); 7.77 (m, 6H); 7.75 (m, 2H). RMN <sup>13</sup>C 49.60 C-1; 51.20 C-2; 177.68 C-3; 89.42 C-5; 47.27 C-6; 45.86 C-7; 128.04 C-8; 135.10 C-9; 92.65 C-10. m/e 330(M<sup>+</sup>). Calc. C, 83.60; H, 6.71; tr C, 83.82; H, 6.85%.

*Di(p-chlorophényl)-5,5 oxa-4,10 endo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decène-8 one-3 28.* Rdt = 70%, F = 125° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1765 cm<sup>-1</sup> νC=O. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.52 (m, 2H, H-10); 3.12 (m, 1H, H-7); 3.35 (m, 1H, H-1); 3.48 (dd, 1H, J<sub>6,7</sub> = 3.5 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-6); 3.51 (dd, 1H, J<sub>1,2</sub> = 4 Hz, J<sub>2,6</sub> = 8.5 Hz, H-2); 5.22 (dd, 1H, J<sub>7,8</sub> = 3 Hz, J<sub>8,9</sub> = 5.5 Hz, H-8); 6.20 (dd, 1H, J<sub>1,9</sub> = 3 Hz, J<sub>8,9</sub> = 5.5 Hz, H-9); 7.35 (m, 8H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.40 C-1; 50.20 C-2; 177.70 C-3; 89.45 C-5; 47.27 C-6; 46.01 C-7; 127.90 C-8; 135.02 C-9; 52.43 C-10. m/e 371(M<sup>+</sup>). Calc. C, 67.93; H, 4.34; Cl, 19.10; tr C, 68.12; H, 4.25; Cl, 19.37%.

#### Préparation des (5H) furannones-2 (29-40). Méthode générale

On chauffe graduellement dans un petit montage à distillation 1 g de lactone (11-12) jusqu'à 140°C. Le furanne formé est éliminé par un vide de 20 torr puis les buténolides sont obtenus par distillation sous un vide plus poussé (Rdt ≈ 95%). Dans le cas des lactones adduits de cyclopentadiène la réaction rétro Diels-Alder nécessite une température plus élevée 260-280°C. On opère dans un tube scellé, en chauffant 1 g de lactone (16 et 26) dissous dans 20 mL de toluène anhydre dans un autoclave, pendant 30 min. Après refroidissement on évapore le toluène et on transfère le résidu dilué par quelques mL d'éther sur une colonne garnie de 5 g d'alumine afin de le filtrer. On obtient ainsi le buténolide pur après évaporation du solvant (Rdt ≈ 90%).

*Diéthyl-5,5 (5H) furannone-2 29.* Rdt = 90%, Eb<sub>20</sub> = 120°. IR (film) 1750, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) 0.85 (t, 6H, J = 7.5 Hz); 1.83 (q, 4H, J = 7.5 Hz); 1.83 (q, 4H, J = 7.5 Hz); 6.00 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.38 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.96 C-2; 121.20

C-3; 159.99 C-4; 91.72 C-5. *m/e* 141(M<sup>+</sup> + 1); 140(M<sup>+</sup>); 111(M<sup>+</sup>-29); 83(M<sup>+</sup>-57); 55(M<sup>+</sup>-85).

**Dipropyl-5,5 (5H)furannone-2 30.** Rdt = 95%, Eb<sub>7</sub> = 128°. IR (film): 1760, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.70-1.00 (t, 6H, J = 7.5 Hz); 1.34 (q, 1H, J = 7.5 Hz) 1.61-1.98 (m, 4H); 6.02 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.40 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 173.05 C-2; 121.17 C-3; 160.02 C-4; 91.97 C-5. *m/e* 168(M<sup>+</sup>); 125(M<sup>+</sup>-43); 97(M<sup>+</sup>-71); 43(M<sup>+</sup>-125). Calc. C, 71.38; H, 9.58; tr C, 71.45; H, 9.43%.

**Dibutyl-5,5 (5H)furannone-2 31.** Rdt = 95%, Eb<sub>7</sub> = 146° (litt. 16, F = 20°C). IR (film) 1760, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.84 (t, 6H, J = 7.5 Hz); 0.98-1.44 (m, 8H), 1.59-1.87 (m, 4H); 5.83 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.25 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.97 C-2; 121.24 C-3; 159.67 C-4; 91.75 C-5. *m/e* 196.10 (M<sup>+</sup>).

**Dipentyl-5,5 (5H)furannone-2 32.** Rdt = 95%, Eb<sub>0,2</sub> = 124°. IR (film): 1760, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.85 (t, 6H, J = 7.5 Hz); 1.06-1.48 (m, 12H); 1.54-1.90 (m, 4H); 6.02 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.40 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.92 C-2, 121.24 C-2, 121.24 C-3; 159.67 C-4; 91.68 C-5. Calc. C, 74.95; H, 10.79; tr C, 75.10; H, 10.65%.

**Dihexyl-5,5 (5H)furannone-2 33.** Rdt = 95%, Eb<sub>0,2</sub> = 134°. F = 36°C (éther-éther de pétrole) IR (film): 1760, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.84 (t, 6H, J = 7.5 Hz) 1.00-1.33 (m, 16H); 1.61-1.90 (m, 4H); 6.01 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.30 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.97 C-2; 121.32 C-3; 159.80 C-4; 91.68 C-5.

**Diisobutyl-5,5 (5H)furannone-2 34.** Rdt = 95%, Eb<sub>7</sub> = 150°. IR (film) 1760, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.10 (d, 12H, J = 7 Hz); 1.73 (m, 6H) 6.10 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.30 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.97 C-2; 120.87 C-3; 160.38 C-4; 91.90 C-5. *m/e* 196(M<sup>+</sup>). Calc. C, 73.41; H, 10.27; tr C, 73.65; H, 10.35%.

**Diallyl-5,5 (5H)furannone-2 35.** Rdt = 95%, Eb<sub>7</sub> = 130°. IR (film): 1760, 1640, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.53 (d, 4H, J = 6.5 Hz); 4.92-5.35 (m, 2H); 6.07 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.38 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.23 C-2; 122.19 C-3; 158.75 C-5, 89.70 C-5.

**Dibenzyl-5,5 (5H)furannone-2 36.** Rdt = 90%, Eb<sub>0,2</sub> = 160°. F = 108° (benzène-hexane). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.14 (s, 4H); 5.56 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.05-7.38 (m, 11H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.24 C-2; 122.26 C-3; 158.69 C-4; 90.44 C-5. *m/e* 264(M<sup>+</sup>); 173(M<sup>+</sup>-91); 91(M<sup>+</sup>-173). Calc. C, 81.79; H, 6.10; tr C, 81.55; H, 6.00%.

**Di(p-méthylbenzyl)5,5 (5H)furannone-2 37.** Rdt = 95%, Eb<sub>0,2</sub> = 210°. F = 186° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1760, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.10 (d, 4H, J = 1.5 Hz); 2.30 (s, 6H); 5.69 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.05 (s, 8H); 7.22 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.26 C-2; 122.20 C-3; 158.70 C-4; 90.92 C-5. *m/e* 292(M<sup>+</sup>); 186(M<sup>+</sup>-106); 80(M<sup>+</sup>-212). Calc. C, 82.72; H, 6.90; tr C, 82.96; H, 6.85%.

**Diphényl-5,5 (5H)furannone-2 38.** Rdt = 95%, Eb<sub>0,2</sub> = 170°. F = 132° (benzène-hexane) (litt. 16, F = 131°). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1760, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.12 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.32 (s, 10H); 7.93 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.09; 119.70 C-3; 158.99 C-4; 92.26 C-5. *m/e* 236(M<sup>+</sup>). 237(M<sup>+</sup> + 1), 159(M<sup>+</sup>-77), 131(M<sup>+</sup>-105).

**(o-méthylphényl)-5,5 (5H)furannone-2 39.** Rdt = 95%, Eb<sub>0,1</sub> = 210°. F = 133° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1765, 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.02 (s, 6H); 6.16 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.22 (m, 8H); 8.04 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.23 C-2; 119.43 C-3, 158.56 C-4; 93.51 C-5. *m/e* 246(M<sup>+</sup>); 220(M<sup>+</sup>-44); 173(M<sup>+</sup>-91); 145(M<sup>+</sup>-119); 145(M<sup>+</sup>-119); 91(M<sup>+</sup>-173). Calc. C, 81.79; H, 6.10; tr C, 81.88; H, 6.00%.

**Di(p-chlorophényl)-5,5 (5H)furannone-2 40.** Rdt = 95%,

Eb<sub>0,2</sub> = 215°. F = 142° (benzène-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>) 1760, 1610 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.21 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-3); 7.32 (m, 8H), 7.92 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 5.5 Hz, H-4). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.20 C-2; 119.72 C-3, 158.68 C-4, 92.34 C-5. *m/e* 305(M<sup>+</sup>); 304(M<sup>+</sup>); 304(M<sup>+</sup>-1); 165(M<sup>+</sup>-140), 139(M<sup>+</sup>-166) 91(M<sup>+</sup>-214). Calc. C, 62.97; H, 3.30; Cl, 23.24; tr C, 63.10; H, 3.40; Cl, 23.09%.

**Remerciements**—Nous remercions le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada et le Ministère de l'éducation du Québec pour l'aide financière approuvée sous forme de subventions.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>M. Tissier et V. Grignard, *Compt. rend.* 683 (1901).  
<sup>2</sup>H. Bauer, *Ber.* 735 (1940); 240 (1905).  
<sup>3</sup>Ch. Weizmann, O. Blum-Bergmann et F. Bergmann, *J. Chem. Soc.* 1370 (1935); <sup>4</sup>Ch. Weizmann, E. Bergmann et E. L. Haskelberg, *Ibid.* 391 (1939).  
<sup>5</sup>H. Fournier, *Bull. Soc. Chim. France* 483 (1904); 14 (1906); 40 (1910).  
<sup>6</sup>Ch. Weizmann, E. Bergmann et F. Bergmann, *J. Chem. Soc.* 1367 (1935).  
<sup>7</sup>M. S. Newman et A. S. Smith, *J. Org. Chem.* 592 (1948).  
<sup>8</sup>P. L. de Benneville, *Ibid.* 462 (1941); <sup>9</sup>H. Rupe et R. Zweidler, *Helv. Chim. Acta* 1025 (1940); <sup>10</sup>R. C. Fuson, J. Corse et N. Rubjohn, *J. Am. Chem. Soc.* 2852 (1941); <sup>11</sup>L. F. Fieser et M. S. Newman, *ibid.* 2376 (1936); <sup>12</sup>J. Houben et A. Hahn, *Ber.* 1580 (1908).  
<sup>13</sup>M. Araki et T. Mukaiyama, *Chem. Letters* 663 (1974); <sup>14</sup>T. Terasawa et Tokada, *Tetrahedron* 33, 595 (1977); <sup>15</sup>A. K. Fateen, S. A. Omran et A. M. Kaddah, *Ind. J. Chem.* 11, 332 (1973); <sup>16</sup>C. E. Morreal et R. E. Bronstein, *J. Chem. Engng Data* 23, 354 (1978); <sup>17</sup>M. S. Newman, J. Sankaran et D. R. Olson, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3237 (1976); <sup>18</sup>J. Rigaudy et P. Sparfel, *Tetrahedron* 34, 113 (1978); <sup>19</sup>M. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 945 (1978), *Tetrahedron Lett.* 21, 3871 (1980); <sup>20</sup>J. S. Swenton, D. K. Jackson, M. J. Manning et P. W. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6182 (1978).  
<sup>21</sup>H. J. J. Loozen, E. F. Godefroi et J. S. M. M. Besters, *J. Org. Chem.* 40, 892 (1975); <sup>22</sup>M. J. Bogdanowicz, J. Amelang et B. M. Trost, *Tetrahedron Letters* 926 (1973); <sup>23</sup>A. I. Meyers, E. D. Mihelich et R. L. Nolen, *J. Org. Chem.* 39, 2783 (1974); <sup>24</sup>D. Caine et A. S. Frobese, *Tetrahedron Letters* 983 (1978); <sup>25</sup>G. M. Pogosyan, AL'b. A. Saadyan, E. S. Avanesyan et S. G. Matsogan, *Zh. Org. Khim.* 1165 (1967); <sup>26</sup>B. M. Trost et M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5321 (1973); <sup>27</sup>P. E. Eaton, G. F. Cooper, R. C. Johnson et R. H. Mueller, *J. Org. Chem.* 37, 1947 (1972); <sup>28</sup>W. H. Puterbaugh et Ch. R. Hauser, *Ibid.* 29, 853 (1964); <sup>29</sup>S. Kano et T. Ebata, *Heterocycles* 14, 661 (1980).  
<sup>30</sup>P. Canonne, D. Bélanger, G. Lemay et G. B. Foscolos, *J. Org. Chem.* 46, 3091 (1981).  
<sup>31</sup>P. Canonne, M. Akssira et G. Lemay, *Tetrahedron Letters* 22, 2611 (1981).  
<sup>32</sup>M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Non-Metallic Substances* 84 et références citées. New York (1954).  
<sup>33</sup>P. Canonne, D. Bélanger et G. Lemay, *J. Org. Chem.* 47, 3953 (1982).  
<sup>34</sup>Ch. Weizmann et F. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* 2647 (1933); <sup>35</sup>D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* 215 (1938).  
<sup>36</sup>L. J. Haynes, *Quart. Rev.* 2, 46 (1948); <sup>37</sup>Y. S. Rao, *Chem. Rev.* 76, 625 (1976); <sup>38</sup>A. D. Avanesyan and M. T. Danyan, *Russ. Chem. Rev.* 46, 643 (1977).  
<sup>39</sup>J. G. Grandguillot et F. Rouessac, *Synthesis* 607 (1979).  
<sup>40</sup>I. A. Eggele, H. de Koning et H. O. Huisman, *Tetrahedron* 29, 2445 (1973).  
<sup>41</sup>O. Diels et R. Alder, *Ann.* 460, 98 (1928); *Chem. Ber.* 62, 554 (1929).  
<sup>42</sup>D. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4889 (1951).  
<sup>43</sup>H. Geilman, D. D. Wilkinson, W. P. Fischelet C. H. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 508 (1923).