

VERSATILITE DE REACTIVITE DE L'ACETYLENE DICARBALDEHYDE ET DES ALDEHYDES  
 $\alpha$ -ACETYLENIQUES A L'EGARD DES DIENES CONJUGUES CYCLIQUES ET HETEROCYCLIQUES  
EN MILIEU ACIDE.

A. GORGUES<sup>\*ab</sup>, A. SIMON<sup>a</sup>, A. LE COQ<sup>a</sup>, A. HERCOUET<sup>a</sup> et F. CORRE<sup>c</sup>

- (a) Laboratoire de Synthèse Organique, UA du CNRS n° 415, Université de  
RENNES I, Avenue du Général Leclerc, Rennes-Beaulieu-35042 RENNES-CEDEX  
(b) Groupe de Recherches en Chimie Organique et Bioorganique, Université  
d'Angers, 49045 ANGERS CEDEX - FRANCE  
(c) Laboratoire de Chimie Théorique, UA du CNRS n° 254, Université de  
RENNES I, Avenue du Général Leclerc, Rennes-Beaulieu-35042 RENNES CEDEX  
FRANCE

(Received in France 11 July 1983)

**Résumé.** On détaille la préparation de l'acétylènedicarbaldéhyde 1 et de son monoacétal 2 puis étudie et compare leur réactivité avec celle d'autres aldéhydes  $\alpha$ -acétyléniques R-C $\equiv$ C-CHO 3 à 9 à l'égard de diènes conjugués cycliques ou hétérocycliques. En milieu neutre on observe la formation des seuls adduits de Diels-Alder I. En milieu acide (HCO<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H ou éventuellement AcOH) lorsque le cycloDiène ne présente pas de caractère aromatique, on observe la formation exclusive des adduits I, et dans le cas contraire, celle d'adduits de Michael II accompagnés de quantités plus ou moins importantes de I; avec le furanne on observe également la formation (possible) de produits de double substitution électrophile III. On discute le mécanisme des réactions et propose notamment pour la formation compétitive de I et de II le passage par un intermédiaire polaire commun P.

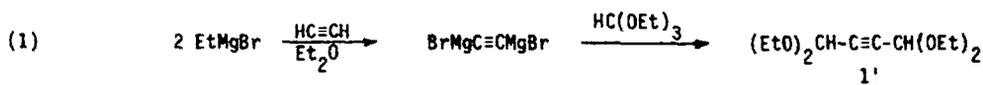
**Abstract.** The preparation of acetylenedicarbaldéhyde 1 and the corresponding mono acetal 2 is described. A comparison of their reactivity with other  $\alpha$ -acetylenic aldehydes R-C $\equiv$ C-CHO 3 to 9 towards conjugated cyclic or heterocyclic dienes is presented. Under neutral conditions, the only expected Diels-Alder adducts I are formed. Under acidic conditions (HCO<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H or eventually AcOH) they afford the only Diel-Alder adduct I when the Cyclo-diene does not present any aromatic character, and, on the opposite case, the Michael adducts II with more or less important amounts of I; starting from furan, a third pathway could also be observed dealing with the formation of the double electrophilic substitution compounds III. The mechanisms are discussed and particularly, a common dipolar intermediate P is suggested to account for the competitive formation of I and II.

Depuis la communication préliminaire de leur préparation,<sup>(1)</sup> nous avons eu l'occasion de montrer que l'acétylène dicarbaldéhyde (ADCA) 1 et son monoacétal 2 constituaient des matières premières utiles dans des synthèses variées<sup>(1b,c,2)</sup>. L'objet du présent Mémoire<sup>(3)</sup> est de détailler leur préparation, de préciser leur réactivité à l'égard de diènes conjugués cycliques et hétérocycliques, en milieu neutre et acide, et de la comparer avec celle d'autres aldéhydes  $\alpha$ -acétyléniques R-C $\equiv$ C-CHO 3 à 9<sup>(2e)</sup> (schéma 1) à réactivité plus ou moins voisine de celle de l'ADCA.

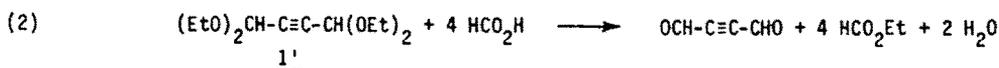
### PREPARATION

#### Cas de l'acétylènedicarbaldéhyde (ADCA) 1

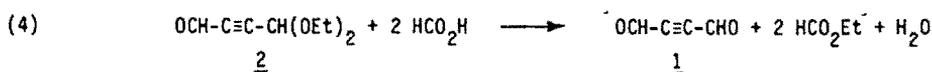
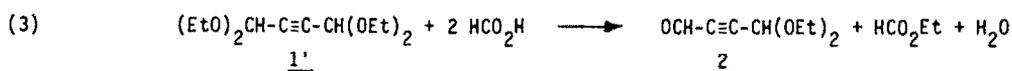
Parmi les dérivés susceptibles de mener à 1, le tétraéthylldiacétal correspondant 1'<sup>(4)</sup> se révèle un bon précurseur étant donné qu'il est aisément préparé au départ de matières premières peu onéreuses (Éq. 1)



et que l'on peut d'autre part transformer facilement les acétals, même réfractaires à l'hydrolyse classique (ce qui est le cas de ce dérivé<sup>(5)</sup> ou de son analogue méthylé<sup>(6)</sup>), par simple action de l'acide formique pur<sup>(7)</sup>. Il suffit dans ce cas de le traiter par un excès de  $\text{HCO}_2\text{H}$  pendant 2h1/2 à 25° (rdt pratiquement quantitatif, éq. 2) :



La formolyse est aisément suivie en RMN  $^1\text{H}$  grâce à la disparition progressive des signaux du produit de départ, l'apparition corrélative de ceux du formiate d'éthyle (méthyle et méthylène), et du singulet ( $\text{CHO}$  9,53 ppm/TMS) de l'ADCA ; la formation de l'eau se traduit par un déplacement progressif du signal  $\text{HCO}_2\text{H}$  vers les champs forts. Des impuretés en faible quantité (non caractérisées) sont décelables par la présence de signaux peu intenses vers 5 ppm. L'observation, pendant la réaction, des signaux caractéristiques de  $\underset{\text{2}}{\text{C}}\text{H}(\text{OEt})_2$  permet de déduire que la réaction de formolyse se fait en deux stades (éq. 3 et 4) dont le dernier est un peu moins rapide ; cette remarque a été mise à profit pour préparer sélectivement  $\underset{\text{2}}{\text{C}}\text{H}$  au départ de  $\underset{\text{1}'}{\text{C}}\text{H}$  (voir plus loin).



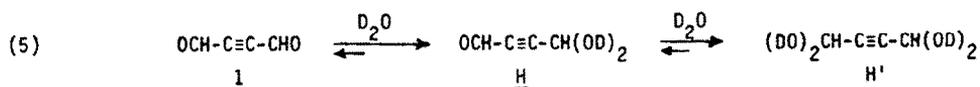
Comme la RMN  $^1\text{H}$ , la spectrographie de masse confirme la présence, dans cette solution de  $\underset{\text{1}}{\text{C}}\text{H}$ , avec notamment la présence du pic moléculaire.

Au terme de la formolyse effectuée sous azote et à l'abri de la lumière, on obtient une solution jaune-pâle qui ne se décompose que lentement (quelques jours) à -20° (solidification) mais qui brunit rapidement à température ambiante avec formation, au bout de quelques heures, de résines brun-noirâtre.

L'ADCA est très difficile à séparer du milieu formique où on le prépare pour plusieurs raisons : par distillation, outre son instabilité thermique, il codistille avec  $\text{HCO}_2\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ; par extraction (eau + solvants organiques), il forme comme le glyoxal<sup>(8)</sup>, et d'autres aldéhydes  $\alpha$ -acétyléniques<sup>(9)</sup>, un hydrate aux solubilités voisines de celles de  $\text{HCO}_2\text{H}$  ; enfin, une neutralisation préalable de  $\text{HCO}_2\text{H}$  s'accompagne d'importantes décompositions. Nous avons cependant pu, en vue de son étude en RMN et IR, transférer  $\underset{\text{1}}{\text{C}}\text{H}$  dans d'autres solvants ( $\text{CHCl}_3$  par ex.) : il suffit, après évaporation sous vide du formiate d'éthyle, de diluer avec une grande quantité de ce solvant, puis de neutraliser  $\text{HCO}_2\text{H}$  par  $\text{NaHCO}_3$  solide (décomposition partielle de  $\underset{\text{1}}{\text{C}}\text{H}$  avec formation de résines brun-noirâtre), et enfin de sécher sur  $\text{CaCl}_2$  ; dans la solution obtenue l'ADCA a été caractérisé en IR<sup>(10)</sup>, par la présence d'une forte bande  $\text{C}=\text{O}$  à  $1675 \text{ cm}^{-1}$  et, comme attendu, absence de bande  $\text{C}\equiv\text{C}$  vers  $2200 \text{ cm}^{-1}$ , en RMN  $^1\text{H}$ <sup>(10)</sup>, par la présence du singulet ( $\text{CHO}$ ) à 9,50 ppm disparaissant par agitation avec  $\text{H}_2\text{O}$ , l'ADCA passant alors en phase aqueuse à l'état d'hydrate (caractérisation voir ci-après).

Lors de la distillation sous vide des solutions dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{CHCl}_3$ , même en opérant en atmosphère d'azote, on observe une polymérisation de l'huile résiduelle en fin d'évaporation du solvant.

Nous avons pu également caractériser l'ADCA sous forme d'hydrates en solution dans  $\text{D}_2\text{O}$



On élimine dans ce cas la quasi-totalité de  $\text{HCO}_2\text{H}$  par distillation du brut de formolyse

dilué d'un excès de  $D_2O$  ; au cours de ce traitement, répété deux ou trois fois, il n'y a entraînement que de faibles quantités d'ADCA. L'examen en RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  du résidu permet de caractériser l'espèce majoritaire  $H'$  avec en RMN  $^1H$ , un singulet  $CH(OD)_2$  à 5,66 ppm, et en RMN  $^{13}C$  des signaux de  $CH(OD)_2$  à 82,5 ppm (d,  $^1J = 172$  Hz) et de  $C\equiv C$  à 84 ppm (dd,  $^2J = 3,3$  Hz,  $^3J = 2$  Hz) ; d'autres signaux peu intenses révèlent la présence d'impuretés dont, vraisemblablement le monohydrate  $H$ , avec en RMN  $^1H$  un singulet  $CHO$  à 9,23 ppm et un singulet  $CH(OD)_2$  à 5,83 ppm, et en RMN  $^{13}C$  un doublet  $CHO$  à 183 ppm ( $^1J = 202$  Hz) et un doublet  $CH(OD)_2$  à 93,5 ppm ( $^1J = 174$  Hz). Ces observations sont bien conformes à celles faites pour les hydrates d'aldéhydes polyacétyléniques conjugués<sup>(9)</sup>.

#### Cas du monoacétal de l'ADCA 2

La formolyse du diacétal étant plus rapide que celle du monoacétal 2 il est possible de préparer sélectivement 2 en opérant dans un tiers de solvant ( $CHCl_3$ ). Dans ces conditions, nous avons pu isoler 2 (70-75 % en produit distillé), les petites quantités d'ADCA formé lors de la réaction et l'excès d'acide formique étant au préalable aisément éliminés par lavage à l'eau.

Il est également possible de remplacer la formolyse par une hydrolyse avec de l'acide perchlorique dans l'éther, comme cela a été préconisé en série fumarique<sup>(11)</sup>, mais les rendements sont alors moindres.

A la différence du dialdéhyde 1, le monoacétal 2, isolable, est un composé beaucoup plus stable ne s'altérant que lentement par stockage à  $-20^\circ$ .

#### REMARQUES :

- Sur la préparation de l'ADCA. Devant les difficultés de séparation de l'ADCA de l'acide formique, nous avons cherché à le préparer par oxydation du butyne-2 diol-1,4 avec  $MnO_2$  (en présence de tamis moléculaires comme déshydratant), ce type d'oxydant efficace en série acétylénique a permis récemment de préparer 2 au départ de l'alcool-acétal correspondant<sup>(9)</sup>. Malheureusement l'oxydation en 1 ne procède qu'avec de mauvais rendements.

- Sur la préparation du diacétal de départ 1'. Quelques retouches aux modes opératoires décrits<sup>(4)</sup> ont dû être apportées ; le protocole que nous avons adopté est reproduit *in extenso* dans la partie expérimentale. L'emploi d'orthoformiate de diéthyle et de phényle n'améliore guère les rendements, bien qu'il soit plus réactif que  $HC(OEt)_3$  notamment à l'égard des magnésiens  $\alpha$ -acétyléniques<sup>(12)</sup>. On peut encore préparer ce diacétal au départ de l'acétal diéthylique propargylique selon HOWK et SAUER<sup>(13)</sup> avec des rendements satisfaisants.

#### Cas des autres aldéhydes $\alpha$ -acétyléniques $R-C\equiv C-CHO$ , 3 à 9

Les dérivés 3 ( $R = CO_2Et$ ), 4 ( $CONMe_2$ ) et 5 (CN) ont été préparés par acidolyse formique<sup>(7)</sup> ou trifluoroacétique<sup>(14)</sup> (plus rapide) des acétals diéthyliques correspondants qui ont été synthétisés par traitement du lithien de l'acétal propargylique respectivement avec le chloroformiate d'éthyle<sup>(15)</sup>, le chlorure de N,N-diméthylcarbamoyl<sup>(15)</sup> et le cyanate de phényle<sup>(16)</sup>. Les autres dérivés 6 ( $R=H$ ), 7 (n-Bu), 8 (Ph) et 9 (p-Cl-Ph) ont été obtenus par formolyse des acétals correspondants<sup>(12,13,17,18)</sup>.

#### REACTIVITE DES ALDEHYDES $\alpha$ -ACETYLENIQUES A L'EGARD DES CYCLODIENES CONJUGUES

En un premier temps, nous nous sommes proposé d'étudier la réactivité de l'ADCA à l'égard des cyclo-diènes conjugués.

En raison des difficultés d'isolement de 1 de  $HCO_2H$ , cette étude a été entreprise en utilisant les solutions formiques de 1, diluées de  $CH_2Cl_2$ , et traitement avec une solution du cyclo-diène dans le même solvant.

En engageant le cyclopentadiène f ou le cyclohexadiène-1,3 g nous avons observé la formation des adduits de Diels-Alder I normalement attendus I 1f et I 1g ( $R=CHO$ , schémas 1 et 2). En généralisant ce travail, nous avons observé que la condensation de l'ADCA avec le furanne menait en revanche exclusivement à l'adduit de Michael II.

## SCHEMA 1

Numérotation adoptée pour les produits formés. Ils comportent deux chiffres et une lettre.

- Le premier chiffre, I, II ou III, indique la nature du produit formé :

I = adduit de Diels-Alder, II = adduit de Michael, III = produit de double substitution électrophile

- Le second chiffre, 1 à 9, indique la structure de l'aldéhyde acétylénique de départ : R-C≡C-CHO :

1 (R=CHO), 2 (R=CH(OEt)<sub>2</sub>), 3 (R=CO<sub>2</sub>Et), 4 (R=CONMe<sub>2</sub>), 5 (R=CN), 6 (R=H), 7 (R=n-Bu), 8 (R=Ph),

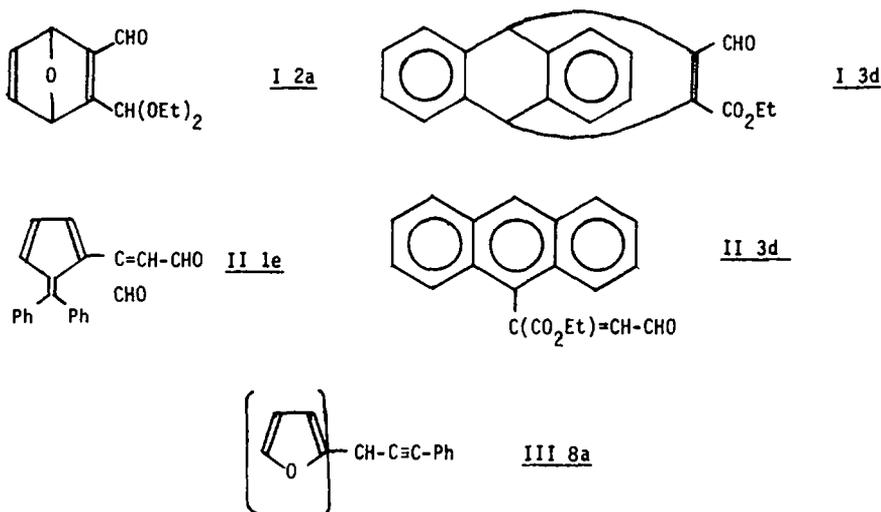
9 (R=p-Cl-Ph).

- La lettre indique la nature du cyclodiène de départ : a = furanne ; b = méthyl-2 furanne ; c =

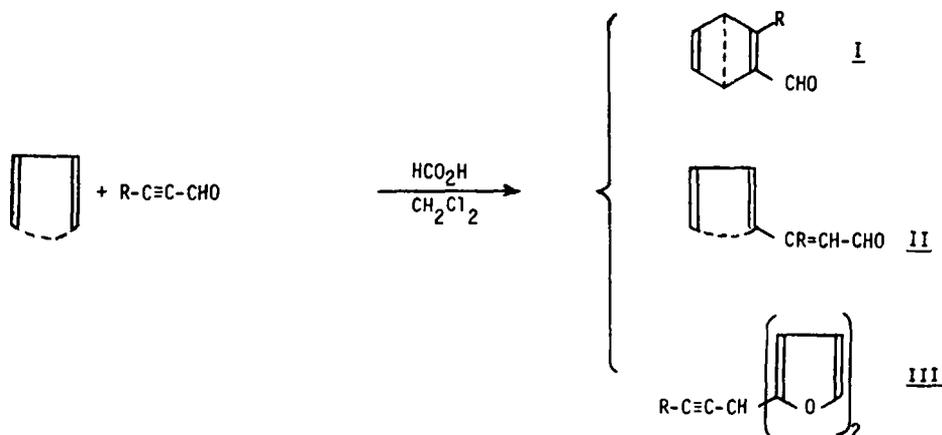
thiophène ; d = anthracène ; e = diphenylfulvène ; f = cyclopentadiène ; g = cyclohexadiène-1,3 ;

h = diméthyl-2,3 furanne.

Exemples :



## SCHEMA 2



Ce comportement à l'égard du furanne qui contraste avec celui des alcynes électrophiles en milieu neutre<sup>(19,20)</sup> ou acide<sup>(21,20d)</sup> est à rapprocher de celui de l'acroléine et de diverses α-étones<sup>(19c)</sup> en milieu acide ou sous pression<sup>(22)</sup>, et il s'apparente aux additions de type Michael que donnent de nombreux réactifs nucléophiles<sup>(23,24)</sup> (en particulier les hétérocycles azotés<sup>(25)</sup> aux alcynes activés : voir notamment l'addition des dérivés N-substitués du pyrrole à

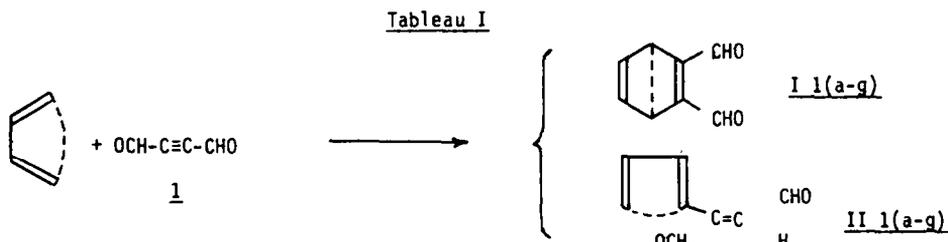
l'acétylènedicarboxylate de méthyle ou à ses analogues (26 à 31).

Cette observation nous a conduits à comparer le comportement de l'ADCA vis à vis de divers cyclodiènes conjugués en milieu acide et en milieu neutre, puis à généraliser cette étude à d'autres aldéhydes  $\alpha$ -acétyléniques R-C $\equiv$ C-CHO 2 à 9 de réactivité plus ou moins voisine de celle de l'ADCA. Au cours de cette étude, un troisième type de réaction a pu être observé : la formation, au départ du furanne, de produits de double substitution électrophile III<sup>(32)</sup>.

## RESULTATS

### Cas de l'ADCA 1

Les schémas 1 et 2 et le tableau I montrent la nature et la proportion des produits de type I ou II obtenus en traitant une solution formique d'ADCA diluée de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> par une solution de cyclodiène (a-g) dans le même solvant. On n'observe la formation des adduits de Michael II qu'au départ des diènes conjugués présentant un caractère aromatique, les autres menant exclusivement aux adduits de Diels-Alder I.



Diène	Produits formés (*)	Rdts (%) en <u>I</u> + <u>II</u> (**)	<u>I</u> / <u>II</u> (***)
furanne	a <u>II 1a</u>	40	0/100
méthyl-2 furanne	b <u>II 1b</u>	20	0/100
thiophène	c <u>II 1c</u>	2	0/100
anthracène	d <u>I 1d</u> + <u>II 1d</u>	40	95/5
diphénylfulvène	e <u>I 1e</u> + <u>II 1e</u>	20	55/45
cyclopentadiène	f <u>I 1f</u>	72	100/0
cyclohexadiène-1,3	g <u>I 1g</u>	75	100/0

(\*) Pour les dérivés II obtention d'un seul isomère géométrique de configuration E (voir le texte).

(\*\*) En produits purifiés par chromatographie

(\*\*\*) Rapports estimés par RMN <sup>1</sup>H sur le brut réactionnel

L'importance de l'acidité du milieu sur le déroulement de la réaction a pu être bien mise en évidence dans le cas du diphénylfulvène qui donne dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, en présence de HCO<sub>2</sub>H, le mélange indiqué et, en l'absence d'acide, uniquement I 1e.

Remarques : 1° Dans le cas des dérivés du furanne, il y a formation d'abondantes résines<sup>(33)</sup> que l'on doit éliminer par filtration sur courte colonne de silice avant de procéder à la purification des produits par chromatographie (colonne ou couche épaisse de silice), d'où l'obtention de rendements modestes en adduits II 1a et b.

2° Avec l'anthracène et le diphénylfulvène, la réaction menant aux mélanges indiqués est bien sous contrôle cinétique car on n'observe aucune réversibilité en plaçant les adduits dans les conditions de leur formation (HCO<sub>2</sub>H + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). De même, les adduits de Michael des diènes hétérocycliques (a, b, c) n'évoluent pas dans ce milieu, mais il reste possible que l'addition de Diels-Alder soit ici très réversible<sup>(33)</sup> et voir plus loin) et que l'équilibration thermodynamique ne permette d'isoler que II 1a-c.

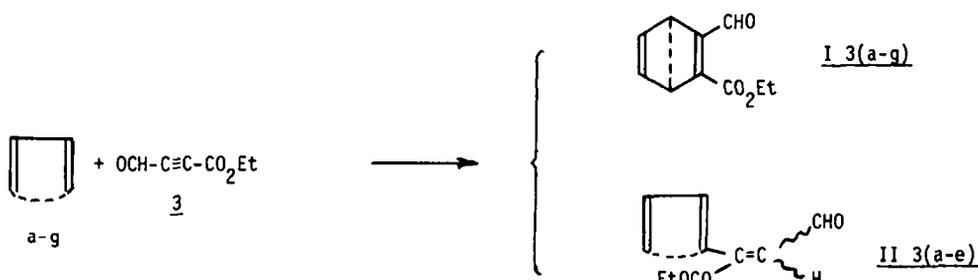
3° Les adduits de Michael II 1a-e ne sont obtenus que sous une seule forme à laquelle nous attribuons la configuration [E] par analogie avec celle de II 1a déduite à partir d'expériences d'effet Overhauser (partie expérimentale).

Cas de  $OCH-C\equiv C-CO_2Et$ , 3

Ce dérivé isolable à l'état pur, peut être plus commodément utilisé que l'ADCA pour des comparaisons de réactivité en milieu neutre et acide. En milieu neutre, il s'additionne aux cyclo-diènes pour conduire aux seuls adduits de Diels-Alder I ; en présence d'acide formique, on observe une grande accélération de la réaction et, dans le cas des cyclo-diènes à caractère aromatique, la formation d'adduits de Michael II et de Diels-Alder I en proportions variables selon la nature du diène de départ (tableau II).

En ce qui concerne l'accélération de la réaction par les acides, nous avons, à titre indicatif, relevé quelques chiffres dans le cas du furanne ; en milieu neutre, I 3a ne se forme que lentement : rdt de 10 % après 1 h, 80 % après 24 h (sol.  $CHCl_3$  à 15 % à 40°) ; en revanche, en milieu acide ( $HCO_2H + CHCl_3$ ) une réaction très rapide et exothermique (nécessité de refroidir) conduit au mélange I 3a et II 3a indiqué après quelques minutes. Dans tous les cas, on observe en milieu acide une légère diminution des rendements, en particulier avec les dérivés du furanne (polymérisation cationique).

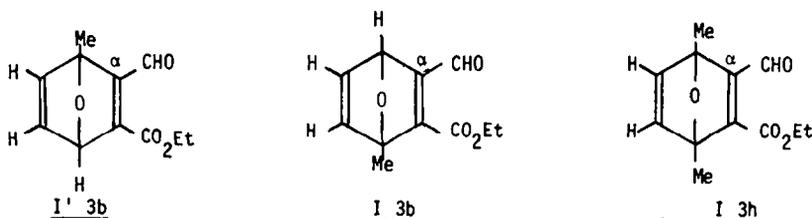
Tableau II



Diène	Milieu neutre		Milieu acide			
	Produit, Rdt (%) (*)	Rdt (%) (**)	Produits	Rdt (%) (**)	I/II (***)	II E I II Z (***)
furanne	<u>I 3a</u> 80	44	<u>I 3a+II 3a</u>	44	5/95	4/1
méthyl-2 furanne	<u>I 3b</u> 75	45	<u>II 3b</u>	45	0/100	2/1
anthracène	réact. très lente	68	<u>I 3d+II 3d</u>	68	98/2	1/0
di-Ph fulvène	<u>I 3e</u> 90	61	<u>I 3e+II 3e</u>	61	82/18	1/0
cyclopentadiène	<u>I 3f</u> 89	76	<u>I 3f</u>	76	100/0	-
cyclohexadiène-1,3	<u>I 3g</u> 89	78	<u>I 3g</u>	78	100/0	-

(\*) En produit isolé. (\*\*) Rdt global en I + II purs. (\*\*\*) Proportions estimées en RMN  $^1H$ .

Pour établir la structure (I 3b ou I' 3b) de l'adduit dérivé du méthyl-2 furanne nous avons comparé son spectre de RMN  $^{13}C$  à celui de l'adduit I 3h du diméthyl-2,5 furanne (rdt 54 % en milieu neutre, 41 % en milieu formique) :



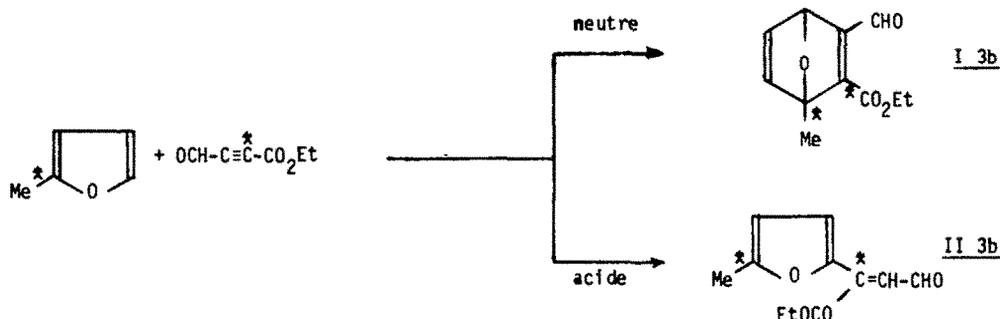
en accord avec la structure I 3b le  $C_\alpha$  se présente à l'état d'un doublet ( $^2J_{C_\alpha-CHO} = 29 \text{ Hz}, 27 \text{ Hz}$  pour I 3h redoublé ( $^2J_{CH-C_\alpha} = 4,4 \text{ Hz}$ ) tandis que dans I' 3b, ce doublet aurait été, comme dans I 3h déquadruplé par un couplage  $^3J_{CH_3-C_\alpha}$  de l'ordre de 4 Hz.

La structure des dérivés II 3a-e est confirmée par spectroscopie avec en IR la présence d'absorption des carbonyles vers 1660 (aldéhyde) et 1710  $cm^{-1}$  (ester), et, en RMN  $^1H$  par les deux

doublets du système  $=\text{CH}-\text{CHO}$  ( $^3J \sim 8 \text{ Hz}$ ) vers 6,6 et 10,5 ppm. Comme la méthode de Pascual<sup>(34)</sup> ne permet pas de déterminer leur configuration, par analogie avec les résultats relatifs à l'ADCA (effet Overhauser), nous avons attribué la configuration |E| à l'isomère majoritaire.

La régiosélectivité (I/II) et la stéréosélectivité (II-|E|/II-|Z|) observées semblent bien sous contrôle cinétique : nous n'avons observé aucune réversibilité en remplaçant I 3a et II 3a-|E| dans les conditions de leur formation ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{CHCl}_3 + \text{HCO}_2\text{H}$ ).

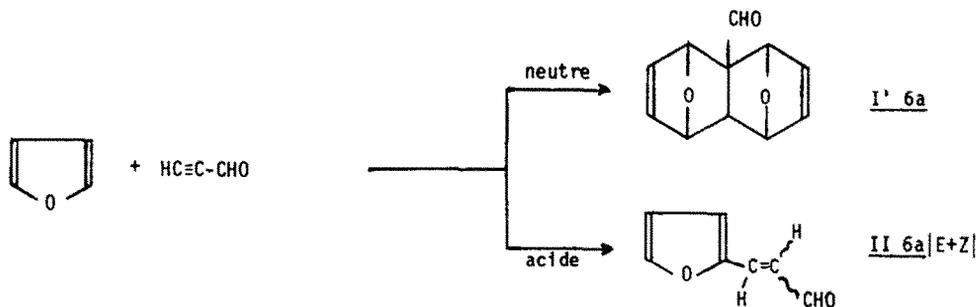
Dans le cas du méthyl-2 furanne enfin, on remarquera l'inversion des sites d'attaque selon que la réaction mène à I 3b ou à II 3b.



Lors de notre étude de généralisation à d'autres aldéhydes  $\alpha$ -acétyléniques, nous avons plus particulièrement étudié la condensation avec le furanne puisque c'est avec ce diène que les différences de comportement selon le milieu acide ou neutre sont les plus nettes.

#### Cas de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ 6

En milieu neutre, addition lente au furanne conduisant à l'adduit I' 6a (rdt 30%, 64 h à  $45^\circ$  (20e)). En milieu acide (addition de furanne à une solution résultant de la formolyse de l'acétal propargylique, diluée de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{CHCl}_3$ ) réaction rapide (30 min à  $20^\circ$ ) avec formation de résines et d'un mélange de II 6a |E|<sup>(35)</sup> et |Z| (rdt global 30%) à l'exclusion de l'adduit I' 6a ;



l'isomère |Z| ( $^3J_{\text{CH}=\text{CH}} = 12,2 \text{ Hz}$ ) n'a pu être séparé du produit majoritaire |E| ( $^3J_{\text{CH}=\text{CH}} = 15,5 \text{ Hz}$ ) que par chromatographie liquide haute pression.

#### Cas de $\text{OCH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OEt})_2$ , 2

En milieu neutre il donne la réaction de Diels-Alder : avec le cyclohexadiène-1,3 (obtention de I 2g après 9 h à  $80^\circ$ ), l'anthracène (I 2d, rdt 17% après 8 jours de reflux dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) et le furanne (I 2a), rdt 90% après 24 h à  $70^\circ$ ).

En milieu acétique et non formique (pour éviter l'acidolyse de la fonction acétal), on observe avec le furanne une accélération de la réaction (24 h à  $46^\circ$ ) et la formation d'un mélange (rdt global 60%) de I 2a, II 2a-|E| et II 2a-|Z| dans les proportions 40/30/30.

Il est vraisemblable que les adduits de Michael proviennent au moins en partie d'une équilibration thermodynamique de l'adduit de Diels-Alder I 2a dans le milieu : on observe en effet en RMN  $^1\text{H}$  que l'addition d'acide acétique à sa solution dans  $\text{CDCl}_3$  provoque l'apparition des

signaux du furanne, puis, progressivement, ceux relatifs à l'adduit de Michael ; après 42 h à 46° les dérivés I 2a, II 2a-|E| et II 2a-|Z| sont dans la proportion 80/10/10.

On a attribué la configuration |E| à l'isomère de II 2a dont la formolyse donne le dialdéhyde II 1a dont la configuration |E| avait été établie par effet Overhauser.

Cas de  $\text{OCH-C}\equiv\text{C-CONMe}_2$  et  $\text{OCH-C}\equiv\text{C-CN}$ , 4 et 5

En milieu neutre, l'amide-aldéhyde 4 ne donne que les seuls adduits de Diels-Alder I 4 (sol. 15% dans  $\text{CCl}_4$  à 46°) (tableau III)

TABLEAU III



Diène	Adduit	Rdt (%)	Temps de réaction (h)
Furanne	a	<u>I 4a</u>	75
Di-Ph fulvène	e	<u>I 4e</u>	98
Cyclopentadiène	f	<u>I 4f</u>	86
Cyclohexadiène-1,3	g	<u>I 4g</u>	57

L'acidité du milieu accélère fortement cette cycloaddition mais abaisse légèrement les rendements en raison de la formation de résines. Dans le cas du furanne, (disparition totale de 4 après 3 h à 46° avec  $\text{HCO}_2\text{H}$ , ou 5 min à 0° avec  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) on observe en outre la formation, à côté de I 4a des adduits de Michael II 4a-|E| et -|Z| et du produit de double substitution électrophile III 4a en proportions variables (tableau IV) selon la nature de l'acide utilisé. Des résultats analogues sont obtenus au départ du furanne et de solutions formiques ou trifluoroacétiques du nitrile-aldéhyde 5 avec formation de I 5a, II 5a-|E+Z| et III 5a (tableau IV).

TABLEAU IV

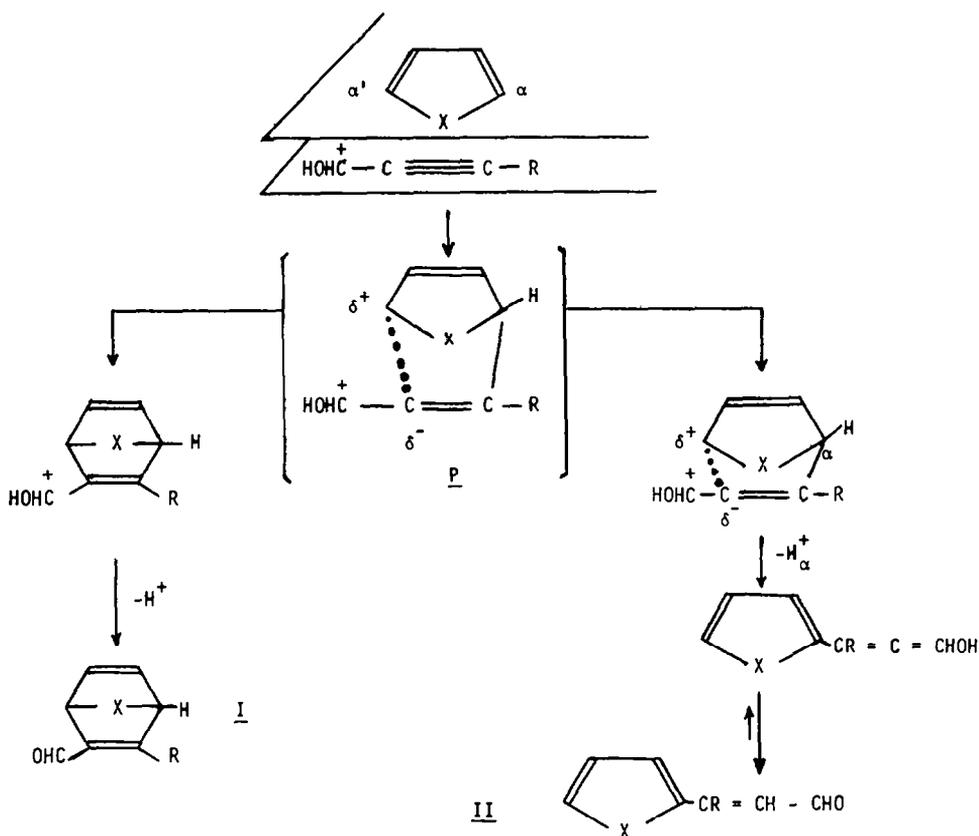
Nature et proportions des produits formés par action du furanne sur 4 ou 5 en fonction de la nature de l'acide

Formule	R=CONMe <sub>2</sub>	Proportions(*)		RCN	Proportions(*)	
		HCO <sub>2</sub> H	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H		HCO <sub>2</sub> H	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
	<u>I 4a</u>	53	0	<u>I 5a</u>	22	0
	<u>II 4a</u>  E+Z	47	50	<u>II 5a</u>  E+Z	78	78
	<u>III 4a</u>	0	50	<u>III 5a</u>	0	22

(\*) Proportions estimées par RMN <sup>1</sup>H sur le brut après élimination des polymères par filtration sur une courte colonne de silice.

Dans les deux cas, en milieu acide, la polymérisation abaisse fortement les rendements globaux (25 à 30%). L'isolement de produits à l'état pur par chromatographie sur couche épaisse de silice n'a été possible que pour les dérivés III 4a et III 5a (rdds 10 et 5%), les adduits de





### Remarques

1) L'intermédiaire P s'apparente aux intermédiaires "discrets" (36,40) ioniques ou zwitterioniques antérieurement discutés dans d'autres cas, mais on notera qu'ici, en ce qui concerne l'adduit I, il permet, à la différence d'un mécanisme purement ionique, de conserver les grandes caractéristiques de la réaction de Diels-Alder, puisqu'il ne modifie en aucune façon le mécanisme concerté classiquement admis ; il envisage seulement la possibilité de divergence au cours de l'acte réactionnel.

Les intermédiaires discrets ont été antérieurement invoqués pour expliquer la versatilité de réactivité du pyrrole à l'égard d'alcynes électrophiles (41,30), ou les réactions des  $\alpha$ -étones sur le furanne en milieu acide ou neutre (42), et même lors des réactions de Diels-Alder catalysées par  $AlCl_3$  (43) (idée abandonnée peu après par les mêmes auteurs (44)).

2) Le mécanisme proposé permet également d'interpréter les observations récentes relatives aux influences de la température et de la pression sur la réaction du furanne (ou méthyl-2-furanne) avec les  $\alpha$ -étones (22a,b) : en opérant sous pression à plus de 100°, on supprime la réaction de Diels-Alder et obtient uniquement à côté de polymères, l'adduit de Michael avec un rendement amélioré en milieu acétique. Les valeurs de la variation du volume d'activation  $\Delta V^\ddagger$  observées en milieu neutre et l'insensibilité de la vitesse et de  $\Delta V^\ddagger$  à l'égard du solvant sont compatibles avec un état de transition proche de celui de l'intermédiaire P que nous avons envisagé, dont le volume doit être très voisin de celui de l'adduit de Diels-Alder final.



PARTIE EXPERIMENTALE

Spectres IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) enregistrés sur spectrographe Perkin-Elmer 257, spectres de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm, J en Hz, réf. int. TMS) sur spectrographes Varian A-60A et EM 360 L. Les expériences d'effet Overhauser et spectres de RMN  $^{13}\text{C}$ , enregistrés sur spectrographe Bruker WP-80, et les spectres de masse, obtenus à 70 eV sur spectromètre Varian MAT-311, ont été effectués par le Centre de Mesures Physiques de l'Ouest (Rennes) que nous remercions.

MATIERES PREMIERESAcétylènedicarbaldéhyde 1a) Synthèse du diacétal de départ : 1'

Par voie magnésienne au départ de l'acétylène<sup>(4)</sup>

Dans un ballon tritubulé de 1,5 l muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à double paroi surmonté d'un piège à chlorure de calcium, d'une ampoule à brome isobare et d'un ajutage on prépare, en atmosphère d'azote, une solution de bromure d'éthylmagnésium à partir de 24 g (1 at.g) de magnésium, 115 g (1.05 mol) de bromure d'éthyle et 400 ml d'éther. Dans cette solution chauffée à 70-80° on fait arriver, en dessous de la surface et en agitant vigoureusement un courant (30 à 40 l/h) d'acétylène débarrassé d'acétone (pièges à -70°), et séché par barbotage dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Au bout de quelques heures le milieu réactionnel auquel on ajoute périodiquement de l'éther afin de garder constante la concentration et éviter la cristallisation du dimagnésien se sépare en deux couches ; le barbotage d'acétylène est interrompu lorsque le volume de la couche inférieure ne varie plus (12 h env.). Après un reflux d'une demi-heure on ajoute 400 ml de toluène, distille l'éther au maximum et ajoute en 1 h 1/2 environ, sous bonne agitation (bain à 90-100°) 300 g (2.02 mol.) d'orthoformiate d'éthyle fraîchement distillé. Au bout de 3 h de chauffage et d'agitation, le milieu réactionnel est refroidi dans la glace et hydrolysé par une solution glacée de HCl ajoutée par portions jusqu'à pH acide. Après décantation, la phase aqueuse est extraite 3 fois par 200 ml d'éther et les phases organiques jointes sont lavées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. Par distillation on obtient 69 à 81 g (60-70%) de diacétal attendu, liq. incol.,  $E_{0.6} = 91-93\%$ , qui cristallise au réfrigérateur ( $F = 18-19^\circ$ ).

Au départ de l'acétaldiéthyligue propargylique

Dans un ballon surmonté d'une colonne à spirale suivie d'un réfrigérant descendant on chauffe au bain (120-130°), sous azote, 15 g (0,117 mol) d'acétal propargylique<sup>(17,18)</sup>, 18,5 g (0,125 mol) d'orthoformiate d'éthyle et 0,8 g d'iodure de zinc. On distille en environ 2 h, 5 à 6 ml de liquide ( $E_{760} = 50$  à 75°) en élevant la température du bain graduellement jusqu'à 190°. Après refroidissement on dilue de pentane, filtre, lave à l'eau et sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ; par distillation on obtient 16,4 g (61%) du liquide attendu,  $E_{2.5} = 110^\circ$ .

RMN (CDC1<sub>3</sub>), 5,34 (s, 2H), 3,70 (m, 8H), 1,21 (t, 12H,  $^3J = 8$ ).

b) Solutions d'acétylènedicarbaldéhyde 1Solution formique

On laisse reposer 2 h 30 à 25°, à l'abri de la lumière et sous azote, une solution de 1 g (0,0043 mol) de 1' dans 5 ml (0,1325 mol) d'acide formique pur (soit un excès d'environ 8 fois la stoech.). On obtient une solution jaune-orangé brunissant rapidement à température ordinaire, et plus lentement à -20° (cristallisation partielle), à partir de laquelle l'ADCA a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ , et spectrographie de masse. C'est cette solution fraîchement préparée qui, après dilution par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , a été directement utilisée dans les réactions avec les diènes (voir plus loin).

Examen en RMN  $^1\text{H}$  de la réaction de formolyse : à côté de la disparition progressive des signaux du diacétal, on observe l'apparition d'une partie de ceux du formiate d'éthyle ( $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) (le signal de  $\text{HCO}_2\text{Et}$  se trouve confondu avec celui de  $\text{HCO}_2\text{H}$ ), celui de l'ADCA à 9,53 (s) et des signaux faibles vers 5,9 ppm (impuretés non caractérisées). La formation d'eau lors de la formolyse se traduit par un déplacement des signaux  $\text{HCO}_2\text{H}$  vers les champs forts (échange avec  $\text{H}_2\text{O}$ ) ; à noter la présence des pics satellites dus à  $\text{HCO}_2\text{H}$  ( $^2J = 218$ ).  
Masse (sur le brut de formolyse),  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $^2M$  : tr. 82,055, calc. 82,0056.

Solution aqueuse

Au terme de la formolyse de 2,30 g de 1' dans 12 ml  $\text{HCO}_2\text{H}$ , on évapore le maximum de formiate d'éthyle à l'évaporateur rotatif (bain 25°, 16 torr) puis dilue de 20 ml d'eau ; on distille (bain 40°, même pression) un mélange constitué d'eau et d'acide formique n'entraînant que de

faibles quantités de 1 dont la présence se manifeste par un brunissement, au cours du temps, du distillat. Le résidu repris avec 10 ml d'eau est à nouveau rééaporé et ce traitement reproduit 2 ou 3 fois jusqu'à élimination de la quasi-totalité de  $\text{HCO}_2\text{H}$ . On récupère ainsi dans le bouilleur un liquide jaunâtre dont l'examen en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (opérations avec  $\text{D}_2\text{O}$ ) montre la présence de 1 à l'état des hydrates H' (essentiellement) et H, et d'impuretés (non étudiées) (voir partie théorique).

On obtient également une solution neutre d'hydrates de 1 dans le mélange diglyme-eau en ayant introduit ce solvant au brut de formolyse avant évaporations et dilutions à l'eau.

#### Solution dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ou $\text{CHCl}_3$

Après avoir chassé le maximum de formiate par traitement sous vide, on dilue le brut de formolyse (2.30 g de 1 dans 12 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$ ) par 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (préalablement lavé à l'eau) puis ajoute par pincées, en refroidissant dans la glace, du  $\text{NaHCO}_3$  finement broyé jusqu'à cessation du dégagement de  $\text{CO}_2$ . Après séchage sur  $\text{CaCl}_2$  on-concentre et caractérise l'ADCA par IR et RMN  $^1\text{H}$  (cf théor.) et par réactions avec des diènes conjugués. La neutralisation par  $\text{NaHCO}_3$  s'accompagne de très importantes pertes de rendement suite à la formation d'abondantes résines brun-noirâtre. Un essai de distillation sous vide a été tenté : en fin d'évaporation des solvants, on a observé une brutale résinification (avec noircissement) dans le bouilleur.

#### Diéthoxy-4,4 butyne-2 al-1 : 2

On chauffe à  $40^\circ$  pendant 1 h une solution de 23 g (0,1 mol) de diacétal 1 dans 180 ml de  $\text{CHCl}_3$  et 90 ml d'acide formique pur. On refroidit à température ambiante et verse dans l'eau, lave à deux reprises à l'eau la solution chloroformique et sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Rendement 10.5-11.1 g (67-72%) de liquide jaune pâle,  $E_3 = 73-74^\circ$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4422$ , bien conservé à  $-20^\circ$ , pour une autre préparation voir<sup>(9)</sup>. IR(liq.) : 2200 ép, 2250 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1675 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1010 à 1160 (acétal). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 9.28 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 3.65 (m, 4H), 1.23 (t, 6H,  $^3\text{J} = 7.2$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  : 176.2 (OCH,  $^1\text{J} = 195.8$ ,  $^4\text{J} = 1.1$ ), 91.2 ( $\text{CH}(\text{OEt})_2$ ,  $^1\text{J} = 162.8$ ,  $^3\text{J} = 3.3$ ), 82.9 (OCH-C $\equiv$ ,  $^2\text{J} = 34.1$ ,  $^3\text{J} = 3.3$ ), 89.5 (OCH-C $\equiv$ ,  $^2\text{J} = 5.5$ ,  $^3\text{J} = 3.3$ ), 61.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $^1\text{J} = 143$ ,  $^2\text{J} = 4.4$ ), 15 ( $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{J} = 126.5$ ,  $^2\text{J} = 3.3$ ). Masse,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ , M-H : tr. 155.0711, calc. 155.0708.

#### Oxo-4 butyne-2 oate d'éthyle, 3

L'acétal correspondant n'est obtenu qu'avec un faible rendement (10%) par traitement de l'acide propiolique avec l'orthoformiate d'éthyle en présence de  $\text{ZnI}_2$ <sup>(47)</sup>. Il est plus aisément obtenu à partir de l'acétal propargylique selon<sup>(15)</sup>. Ainsi au départ de 5.12 g d'acétal propargylique dans 15 ml d'éther à  $-40^\circ$ , 25 ml de solution 1.6 M de  $n\text{-BuLi}$  dans l'hexane, refroidissement à  $-60^\circ$  et addition de 4.32 g de chloroformiate d'éthyle (0,04 mol) puis en élevant progressivement en 5 h la température jusqu'à l'ambiante, on a distillé après les traitements habituels 9.4 g (47%) d'ester-acétal, liq. incol.,  $E_{0.6} = 77-8^\circ$ . Du résidu de la distillation dans le bouilleur, on a isolé par chromatographie sur colonne de silice (pentane-éther 2:1) le carbonate  $\text{C}^{(+)}$  (rdt 20%), liq. jaune-pâle. IR (liq) = 2240 (très faible,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1770 (très forte) et 1720 (moyenne) ( $\text{C}=\text{O}$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 1.22 (t,  $^3\text{J} = 7$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.63 (m,  $\text{CH}_2$  acétal), 4.24 (q,  $^3\text{J} = 7$ ,  $\text{CH}_2$  ester), 5.23 (s, CH). RMN  $^{13}\text{C}$  : 14.2 ( $^1\text{J} = 127$ ,  $^2\text{J} = 3$ ,  $\text{CH}_3$  ester), 15.1 ( $^1\text{J} = 126$ ,  $^2\text{J} = 3$ ,  $\text{CH}_3$  acétal), 58.8 ( $\text{EtO-CO-O-C-}$ ), 61.3 ( $^1\text{J} = 142.5$ ,  $^2\text{J} = 5$ ,  $\text{OCH}_2$  acétal), 64.8 ( $^1\text{J} = 127$ ,  $^2\text{J} = 3$ ,  $\text{OCH}_2$  ester), 78.6 ( $^3\text{J} = 4$ ,  $\text{C}\equiv\text{C-CH}$ ), 81.3 ( $^2\text{J} = 3$ ,  $\text{C}\equiv\text{C-CH}$ ), 91.3 ( $^1\text{J} = 168$ ,  $^3\text{J} = 3$ ,  $\text{CH}(\text{OEt})_2$ ), 151.6 ( $^3\text{J} = 3$ ,  $-\text{CH}_2\text{O-CO-O-}$ ). Masse:  $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_9$ , (M-OEt) tr. 437.2147, calc. 437.2175.

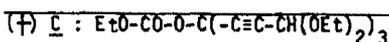
On laisse 2 h à  $40^\circ$  la solution de 2.54 g d'ester-acétal dans 5 ml d'acide formique ; au terme de la formolyse (suivie par RMN  $^1\text{H}$ ) on jette dans l'eau contenant des glaçons, neutralise par addition de  $\text{NaHCO}_3$  en poudre et extrait à l'éther. Rdt 0.88 g (55%) de 3, liq. jaune-pâle,  $E_3 = 57-8^\circ$ . IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 2210 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ , très faible), 1715 ( $\text{C}=\text{O}$ , ester), 1673 ( $\text{C}=\text{O}$  aldéhyde), 1245 ( $\text{C}-\text{O}$ , ester). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 9.45 (s, 1H, CHO), 4.35 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ). Masse :  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ , (M-H) tr. 125.0228, calc. 125.0238.

#### N,N diméthyl oxo-4 butyne-2 amide, 4

L'acétal correspondant a été préparé par alcoylation du lithien de l'acétal propargylique avec le chlorure de N,N-diméthylcarbamoyle selon<sup>(15)</sup>, avec un rendement de 48% (liq. incol.  $E_{0.45} = 109^\circ$ ).

On chauffe à  $45^\circ$  pendant environ 1 h une solution de 1.99 g d'amide-acétal et 6 ml d'acide trifluoroacétique ; au terme de l'acidolyse (contrôle par RMN  $^1\text{H}$ ), on verse dans l'eau glacée, neutralise par  $\text{NaHCO}_3$  solide et extrait plusieurs fois par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (extraction suivie par chromatographie sur couche mince de silice, éluant éther). Rdt 0.5 g (40%) de liq. jaune-pâle,  $E_{0.3} = 85^\circ$ , conservable à  $-20^\circ$ . IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 2250 et 2220 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1620 à 1680 ( $\text{C}=\text{O}$  amide et aldéhyde). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 9.60 (s, 1H, CHO), 3.08 (s, 3H, Me), 3.30 (s, 3H, Me). Masse :  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$ , M. tr. 125.0473, calc. 125.0476.

Il peut être également isolé, mais avec de fortes pertes de rendement, par distillation du brut d'acidolyse après avoir piégé l'eau par addition de la quantité stoechiométrique de  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  (contrôle par RMN  $^1\text{H}$ ). Après distillation des têtes (trifluoroacétate d'éthyle et  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{H}$ )  $E_{1.65} = 49^\circ$ , on distille un liquide  $E_{0.3} = 78-80^\circ$  constitué par un mélange d'égales quantités de 4 et d'acide trifluoroacétique, dont la redistillation très lente sous vide conduit à 4



pur ; cette difficulté de séparation incite à penser à une association facile entre ces deux composés (cf<sup>(45)</sup> et mécanisme formation de III). A noter que tout excès d'anhydride trifluoroacétique est à éviter en raison de la formation du ditrifluoroacétate de 4 (vérifié par RMN <sup>1</sup>H).

Les solutions formique (formolyse achevée après 4 h à 46°), ou trifluoroacétique brutes ont été utilisées telles quelles pour les condensations avec les cyclodiènes.

#### Oxo-4 butyne-2 nitrile, 5

L'acétal correspondant a été préparé par alcoylation du lithien de l'acétal propargylique avec le cyanate de phényle<sup>(16)</sup> avec un rendement de 70% (liq. incol. E<sub>5</sub> = 61-3°).

Les essais d'isolement de 5 à l'état pur ayant échoué, nous avons utilisé les solutions résultant de l'acidolyse formique (12 h à 46°) ou trifluoroacétique (5 h à 46°) pour les réactions avec les cyclodiènes. Toutefois il a été possible d'obtenir de petites quantités de 5 souillé d'acide trifluoroacétique en opérant comme pour 4 : après acidolyse de 1.53 g d'acétal-nitrile par 5 ml de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, on ajoute la quantité stoechiométrique d'anhydride trifluoroacétique (contrôle par RMN <sup>1</sup>H) puis distille sous vide. Après passage des têtes (trifluoroacétate d'éthyle et CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) on recueille 1 g de liquide jaune-pâle, E<sub>50</sub> = 46-48° renfermant 20% d'aldéhyde et 80% de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (rdt en 5 25%), duquel le dernier peut être partiellement éliminé par un long traitement sous vide à 20° (capillaire d'azote) ; le résidu présente comme caractéristiques spectroscopiques propres à 5 les valeurs suivantes : RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 9.48 (s, CHO). Masse, C<sub>4</sub>HNO, (M-H) tr. 77.9980, calc. 77.9979.

### REACTIONS DE L'ACDA AVEC DES CYCLODIENES

#### En milieu formique

La solution formique d'ADCA fraîchement préparée a été diluée de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ou CHCl<sub>3</sub>) puis traitée avec un excès de cyclodiène dans le même solvant. Après lavages à l'eau et séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, les produits formés ont été isolés par chromatographie sur colonne (C. Col.) ou couche épaisse (CCE) de silice.

#### Avec le cyclohexadiène-1,3 (g) : adduit I 1g

A la solution formique d'ADCA (2.3 g de diacétal 1' (0.01 mol), 13 ml HCO<sub>2</sub>H, 2 h 1/2 à 25°), diluée de 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et refroidie à 0°, on ajoute une solution de 1 ml de g (0.0105 mol) dans 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> refroidie à 0° puis laisse revenir à température ambiante (1 h environ). Après traitements habituels, on isole par C. Col. (pentane-éther, 1:1, à l'abri de la lumière) 1.2 g (75%) de I 1g solide jaune-pâle, F = 49.5-50.5°.

IR (CHCl<sub>3</sub>) : 1670 (C=O). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> pont), 4.53 (m, 2H, CH tête de pont), 6.56 (dd, 2H, éthylén., <sup>3</sup>J = 4.5, <sup>4</sup>J = 3.4), 10.77 (s, 2H, CHO). RMN <sup>13</sup>C : 186 (CHO, <sup>1</sup>J = 177, <sup>3</sup>J = 3.3), 154 (C-CHO, <sup>2</sup>J = 27.5), 34.8 (CH tête de pont, <sup>1</sup>J = 145), 24.3 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 135). Masse : C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, M : tr. 162.0678, calc. 162.0681, pic important à 134 (perte de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

#### Avec le cyclopentadiène (f) : adduit I 1f

Même préparation que ci-dessus au départ du cyclopentadiène et même isolement. Rdt 1.07 g (72% de I 1f), liquide jaune-pâle fondant en-dessous de 0°. IR (CHCl<sub>3</sub>) : 1660 (C=O). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 2.32 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 1.5), 4.18 (m, 2H, tête pont), 6.87 (t, 2H, CH=, <sup>3</sup>J = 4J = 1.5), 10.54 (s, 2H, CHO). RMN <sup>13</sup>C : 186 (CHO, <sup>1</sup>J = 179.3), 165.2 (C-CHO, <sup>2</sup>J = 25.3), 49.6 (CH tête pont, <sup>1</sup>J = 154), 72.3 (CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 136). Masse : C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, M : tr. 148.0525, calc. 148.0524.

#### Avec le furanne (a) : adduit II Ia-|E|

La solution résultant de la formolyse de 1.5 g de 1' (5 mmol) et 6.5 ml de HCO<sub>2</sub>H dilué de 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est traitée à 0° par 0.7 g de furanne (10.3 mmol) dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après 10 min. à 0° et extraction on isole par C. col. (pentane-éther 15:12) 0.300 g (40%) de II Ia-|E|, solide jaune-vif, F = 48-50° (hexane). IR (CCl<sub>4</sub>) : 1716 et 1676 (C=O), 1605 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 9.80 (s, 1H, CHO), 10.83 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6, CHO), 6.38 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6, CH=) ; effet Overhauser irradi. de 6.32, Δ (int.) de 9.80 = + 22%, irradi. de 9.80, Δ (int.) de 6.32 = + 20%, irradi. de 10.83, Δ (int.) de 9.80 = 0. RMN <sup>13</sup>C : 192.1 (CH-CHO, <sup>1</sup>J = 185, <sup>2</sup>J = 10), 194 (OCH=C-, <sup>1</sup>J = 186, <sup>3</sup>J = 2.2), 136.8 (=C-CHO, <sup>2</sup>J = 26.4), 135.8 (=CH-CHO, <sup>1</sup>J = 160.6, <sup>2</sup>J = 28.6). Masse C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, M : tr. 150.0317, calc. 150.0317.

#### Avec le méthyl-2 furanne (b) : adduit II Ib-|E|

Mêmes quantités de 1', 0.41 g de b (5 mmol) dans 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 min. à 20°. Isolement par CCE (éther-pentane 7:3), rdt 0.160 g (20%) de solide jaune-orangé, F = 62-4°. IR (CCl<sub>4</sub>) : 1709 et 1676 (C=O), 1608 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) : 9.71 (s, 1H, CHO), 10.74 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6, CHO), 6.22 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6, CH=), Masse C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, M : tr. 164.0477, calc. 164.0473.

#### Avec le thiophène (c) : adduit II Ic-|E|

Mêmes quantités de 1', 0.42 g de c (5 mmol) dans 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 48 h à 20°, rdt 0.030 g (2%) huile jaune. IR (CHCl<sub>3</sub>) : 1704 ép. et 1672 (C=O), 1585 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 10.05 (s, 1H, CHO), 10.37 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4, CHO), 6.77 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4, CH=). Masse C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S, M : tr. 166.0090, calc. 166.0088.

Avec l'anthracène (d) : adduits I 1d et II 1d-|E|

A partir du brut de formolyse de 4.6 g de 1' (20 mmol) dilué de 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3.90 g de d (22 mmol) dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3 h à 20° à l'obscurité. Après C. col. de silice (pentane-benzène-éther, 7:3:2) on isole, après l'anthracène, successivement 1.98 g (38%) de I 1d et 0.104 g (2%) de II 1d-|E|.

I 1d, solide jaune,  $F_{\text{dég}} = 200^\circ$  ( $\text{CCl}_4$ -hexane). IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 1678 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 9.97 (s, 2H, CHO), 5.37 (s, 2H, CH tête pont), 1.85 (CHO, 1J = 181.5, 3J = 2.2), 157.5 (=C-CHO, 2J = 27.5, 2J=3J = 4.4), 48.3 (CH tête pont, 1J = 146.3). Masse  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , M : tr. 260.0824, calc. 260.0837.

II 1d-|E|, solide rouge,  $F = 137-8^\circ$  ( $\text{CCl}_4$ -hexane). IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 1696 ép. et 1664 (CH=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 9.27 (s, 1H, CHO), 10.25 (d, 1H, CHO, 3J = 7.6), 6.13 (d, 1H, =CH, 3J = 7.6). RMN  $^{13}\text{C}$  : 192.1 (=CH-CHO, 1J = 185, 2J = 9.9), 194 (=C-CHO, 1J = 186, 3J = 2.2), 136.8 (=C-CHO, 2J = 26.4), 135.8 (=CH-CHO, 1J = 160.6, 2J = 28.6). Masse  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , M : tr. 260.0837, calc. 260.0837.

Avec le diphenylfulvène (e) : adduits I 1e et II 1e-|E|

Au départ du brut de formolyse de 1.15 g de 1' (5 mmol) dilué de 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1.15 g de e (5 mmol) dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 h 1/2 à 20° à l'obscurité. Isolement par CCE de silice (éther de pétrole-éther 2:1) de I 1e (11%) et de 0.140 g de II 1e-|E| (9%).

I 1e, solide jaune,  $F_{\text{dég}} = 156^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ -hexane). IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 1667 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.52 (s, 2H, CHO), 4.73 (t, 2H, CH tête pont, 3J=4J = 2), 7 à 7.5 (m, 12H, =CH arom. et éthylén.). RMN  $^{13}\text{C}$  : 184.5 (CHO, 1J = 180.4, 3J = 0), 163.1 (=C-CHO, 2J=3J = 3.3), 51.4 (tête pont, 1J = 156.2). Masse  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , M : tr. 312.1127, calc. 312.1150.

II 1e-|E|, solide rouge sombre,  $F = 95-6^\circ$  ( $\text{CCl}_4$ -hexane). IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 1700 ép. et 1685 (CH=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.33 (s, 1H, CHO), 9.52 (d, 1H, CHO, 3J = 7.6), 7.43 (d, 1H, =CH-, 3J = 7.6). Masse  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , M : tr. 312.1143, calc. 312.1150.

En milieu neutreAvec le diphenylfulvène (e) : adduit I 1e

On ajoute 10 ml d'eau au milieu résultant de la formolyse de 1.15 g de 1' (5 mmol) et évapore sous vide (trompe à eau, bain à 40°) et refait ce traitement 3 fois. Le résidu est agité avec 20 ml de  $\text{CHCl}_3$ , séché sur  $\text{CaCl}_2$  et traité par 1.15 g (5 mmol) de e dans 15 ml de  $\text{CHCl}_3$  pendant 2h. L'analyse du brut en CCM montre l'absence de II 1e ; on isole par chromatographie 0.179 g (11%) de I 1e.

REACTIONS DE 3 AVEC DES CYCLODIENESEn milieu neutre

Toutes les réactions ont été effectuées par traitement d'un équivalent de 3 en solution à 10% dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ou  $\text{CHCl}_3$ ) par un excès de diène dans le même solvant et en suivant la réaction en RMN  $^1\text{H}$ .

L'adduit est isolé par chromatographie sur colonne (C. col.) ou couche mince (CCE) de silice (éluant indiqué ci-après).

Avec le furanne (a) : adduit I 3a

0.15 ml de a et 0.200 g de 3 dans 1 ml de  $\text{CHCl}_3$ , 24 h à 40°, isolement par CCE (éther de pétrole-éther 7:4), rdt 0.270 g (80%) de I 3a, liq. jaune-pâle. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 1664 et 1710 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 10.33 (s, 1H, CHO), 5.10 (m, 1H, tête pont), 5.63 (m, 1H, tête pont). Masse  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , M : tr. 194.0580, calc. 194.0579.

Avec le méthyl-2 furanne (b) : adduit I 3b

0.25 ml de (b) et 0.252 g de 3, 30 min. à 40°, isolement par C. col., rdt 0.310 g (75%) de I 3b liq. jaune.  $F_{\text{inf.}} \text{à } 0^\circ$ . IR (liq) : 1670 et 1714 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.68 (s, 1H, CHO), 5.72 (d, 1H, tête pont, 3J = 2.2). RMN  $^{13}\text{C}$  : 187.9 (CHO, 1J = 188), 162.5 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ , 3J = 3.3), 160.6 (=C- $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 161 (=C-CHO, 2J = 28.6, 2J' = 4.4), 93.2 (Me-C, tête pont), 82.8 (HC, tête pont, 1J = 173, 2J = 9.9, 3J = 7.7). Masse  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , M : tr. 208.0739, calc. 208.0735.

Avec le diméthyl-2,5 furanne (h) : adduit I 3h

2.5 ml de (h) et 0.252 g de 3 dans 8 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3 h à 46°, isolement par CCE (pentane éther 1:1), rdt 0.240 g (54%) de I 3h liq. jaune,  $F_{\text{inf.}} \text{à } 0^\circ$ . IR (liq) 1672 et 1713 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 10.42 (s, 1H, CHO). RMN  $^{13}\text{C}$  : 188.1 (CHO, 1J = 187), 163 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ , 3J = 3.1), 162 (=C- $\text{CO}_2\text{Et}$ , 3J = 3.1), 161.5 (=C-CHO, 2J = 26.7, 3J = 4.1), 91.6 (CMe, tête pont), 91.3 (CMe tête pont). Masse  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , M : tr. 222.0894, calc. 222.0892.

Avec le diphenylfulvène (e) : adduit I 3e

0.230 g de e et 0.26 g de 3 dans 3 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 30 min. à 20°, isolement par C. Col. (pentane-éther 7:3), rdt 0.320 g de I 3e (90%), solide jaune orangé,  $F = 112-4^\circ$ . IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 1670 et 1714 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.78 (s, 1H, CHO), 4.80 (m, 2H, tête pont). Masse  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , M : tr. 356.1407, calc. 356.1412.

Avec le cyclopentadiène (f) : adduit I 3f

0.16 ml de f et 0.252 g de 3 dans 6 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 45 min. à 20°, isolement par C. col. (pentane-éther 3:7), rdt 0.340 g de I 3f (89%), liq. jaune. IR (liq) : 1668 et 1710 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.68 (s, 1H, CHO), 4.10 (m, 2H, tête pont). Masse  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , M : tr. 192.0793, calc. 192.0786.

Avec le cyclohexadiène-1,3 (g) : adduit I 3g

0.080 g de g et 0.126 g de 3 dans 2 ml de  $\text{CHCl}_3$ , 2 h à 20°, isolement par C. Col. (pentane-éther 3:7), rdt 0.183 g de I 3g (89%), liq. jaune, F inf. à 0°. IR (liq) : 1678 et 1712 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 10.47 (s, 1H, CHO), 4.37 (d, 2H, tête pont). Masse  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , M : tr. 206.0922, calc. 206.0943.

En milieu acide

Même protocole qu'en milieu neutre en opérant en présence d'acide formique (quantités ci-dessous). Au terme de la réaction (contrôle par RMN  $^1\text{H}$ ), on élimine  $\text{HCO}_2\text{H}$  par lavage à l'eau et isole les produits par chromatographie.

Avec le furanne (a) : adduits I 3a et II 3a-|E| et |Z|.

Mêmes quantités qu'en milieu neutre, 1 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$ , 5 min. à 0°, isolement par CCE (même éluant) de 0.110 g de II 3a-|E| (32%) migrant en tête, et de 0.050 g de II 3a-|Z| (12%) qui reste souillé (environ 25%) de I 3a d'après la RMN.

II 3a-|E|. liq. jaune-pâle. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 1663 et 1720 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) 10.65 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 7.2$ ), 6.65 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 7.2$ ). Masse  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , M : tr. 194.0570, calc. 194.0579.

II 3a-|Z|. liq. jaune-pâle, souillé de I 3a. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) 1670 et 1722 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) 10.33 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 7.2$ ), 6.66 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 7.2$ ).

Avec le méthyl-2-furanne (b) : adduits II 3b-|E| et |Z|

A partir de 0.12 ml de b, du brut de formolyse (2 h à 40°) de 0.190 g d'acétal de 3 dans 1.5 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$ , et de 3 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 30 min. à 20°. Isolement par C. col. (pentane-éther 3:2), on isole en tête 0.040 g de III 35-|E| (15%) puis 0.080 g de II 3b-|Z| (30%).

II 3b-|E|. liq. jaune-orangé, IR (liq) 1669 et 1725 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.81 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 7.8$ ), 6.72 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 7.8$ ). Masse  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , M : tr. 208.0739, calc. 208.0735.

II 3b-|Z|. liq. jaune-orangé, IR (liq) 1670 et 1730 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.16 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 7.8$ ), 6.69 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 7.8$ ). Masse  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , M : tr. 208.0739, calc. 208.0735.

Avec le diméthyl-2,5-furanne (h) : adduit I 3h

Mêmes quantités qu'en milieu neutre, en présence de 0.2 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$ , 1 h à 46°, et même isolement, rdt 0.180 g (41%).

Avec l'antracène (d) : adduits I 3d et II 3d-|E|

A partir de 0.735 g de d et 0.520 g de 3 dans 10 ml de  $\text{CHCl}_3$ , 18 h à 40°, isolement par C. col. (toluène-hexane-éther 9:9:2), rdt 0.850 g (68%) de I 3d et 0.040 g de II 3d-|E| souillé de I 3d caractérisé en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 9.23 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 7.6$ ), 6.47 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 7.6$ ).

Avec le diphenylfulvène (e) : adduits I 3e et II 3e-|E|

Mêmes quantités qu'en milieu neutre, avec 1 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$ , et même isolement ; rdt 0.180 g de I 3e (50%) et 0.040 g de II 3e-|E| souillé de petites quantités de I 3e caractérisé par IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 1675 et 1725 (C=O) et par RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 9.68 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 7.6$ ), 5.93 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 7.6$ ).

Avec le cyclopentadiène (f) : adduit I 3f

Même mode opératoire qu'en milieu neutre, en présence de 0.2 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$ , 30 min. à 0°, rdt 0.290 g de I 3f.

Avec le cyclohexadiène-1,3 (g) : adduit I 3g

A partir de 0.080 g de cyclohexadiène-1,3 et du produit de formolyse de 200 mg de l'acétal de 3, 70 min. à 20°, et même isolement, rdt 0.160 g de I 3g (78%).

REACTION DE L'ALDEHYDE PROPIOLIQUE 6 ET DU FURANNE EN MILIEU ACIDE

On porte 30 min. à 40° une solution de 1.28 g d'acétal propargylique<sup>(17,12)</sup> (10 mmol) dans 6 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$  pur (terme de la formolyse contrôlé par RMN  $^1\text{H}$ ). Après dilution par 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on ajoute 0.70 g de furanne (10 mmol) dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contenant une pincée d'hydroquinone. Après 3 h à 40° sous azote, on lave à l'eau, sèche et filtre sur une courte colonne d'alumine pour éliminer les polymères. On obtient 0.370 g (30%) d'un mélange de II 6a-|E| et |Z| (en proportions 2/1 d'après la RMN). Le dérivé |E| a été séparé par recristallisation dans l'éther de pétrole, et l'isomère |Z| à partir des eaux-mères, par chromatographie liquide sous haute pression (colonne de 15 cm de silice 60, sous 125 bars, éluant éther de pétrole-isoctane 2.5:97.5<sup>(48)</sup>).

II 6a-|E|, solide jaune-pâle, F = 54° (éther de pétrole<sup>(35)</sup>). IR (CCl<sub>4</sub>) : 1650 (C=O) 1612 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>)<sup>(49)</sup> : 9.64 (d, 1H, CHO, <sup>3</sup>J = 7.6), 6.50 (dd, 1H, =CH-CHO, <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>3</sup>J' = 15.5), 7.19 (d, 1H, CH=CH-CHO, <sup>3</sup>J = 15.5).

II 6a-|Z|, liquide jaune-pâle, F inf. à 0°. IR (CCl<sub>4</sub>) : 1668 (C=O), 1620 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) : 10.45 (d, 1H, CHO, <sup>3</sup>J = 7.6), 5.82 (dd, 1H, =CH-CHO, <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>3</sup>J' = 12.2), 6.91 (d, 1H, CH=CH-CHO, <sup>3</sup>J = 12.2). Masse C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, M : tr. 122.0358, calc. 122.0367.

### REACTIONS DE 2 AVEC DES CYCLODIENES

#### En milieu neutre

##### Avec le furanne (a) : adduit I 2a

Par chauffage 24 h à 70°, sous azote, de 1.56 g de 2 (10 mmol) et 1 ml de furanne (13.7 mmol) puis chromatographie sur colonne de silice (éther-pentane 1:1), on isole 2.12 g de I 2a (90%) à l'état d'huile jaune-pâle. IR (liq) : 1660-1675 (C=O), 1040-1160 (acétal). RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) : 10.10 (s, 1H, CHO), 5.98 (m, tête pont), 5.38 (m, 1H, tête pont), 5.43 (s, 1H, CH(OEt)<sub>2</sub>). Masse C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, M : tr. 224.1056, calc. 224.1048.

##### Avec l'anthracène (d) : adduit I 2d

On chauffe 8 jours (bain 90°) 0.80 g (5.12 mmol) de 2 et 0.90 g de d dans 5 ml de CH<sub>3</sub>CN. On évapore à sec, dilue de pentane et filtre l'anthracène. Le filtrat est évaporé et traité sous vide (bain 90° sous 0.5 torr) pour éliminer l'excès de 2. Le résidu brun obtenu est chromatographié sur colonne de silice (pentane-éther 7:3). Rdt 0.30 g de I 2d (20%) à l'état d'huile visqueuse jaune très pâle. IR (liq) 1662 (C=O), 1030-1170 (acétal). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 10.32 (s, 1H, CHO), 5.87 (s, 1H, tête pont), 5.68 (s, 1H, CH(OEt)<sub>2</sub>), 5.32 (s, 1H, tête pont), 3.42 (q, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.13 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.8 à 7.5 (m, 8H, arom.). RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : 180.3 (CHO, <sup>1</sup>J = 180.3), 162.9 (=C-CH(OEt)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J=<sup>2</sup>J' = 4.4), 147.7 (=C-CHO, <sup>2</sup>J = 27.5), 98.6 (CH(OEt)<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 161.7), 61.7 (OCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 141.9), 52.6 (tête pont, <sup>1</sup>J = 144.1), 48.1 (tête pont, <sup>1</sup>J = 145.1), 15.0 (CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 146.5), pour les C arom. 145.6, 145.0, 125.2, 124.0 et 123.9. Masse C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, M : tr. 334.1566, calc. 334.1569.

##### Avec le cyclohexadiène-1,3 (g) : adduit I 2g

On chauffe 10 h à 80° sous azote, 0.80 g de 2 (5.13 mmol), 0.5 ml de g (5.25 mmol), puis chromatographie sur colonne de silice, éluant pentane-éther (7:3). Rdt 0.50 g (42%) de I 2g, huile jaune-pâle qu'on ne peut pas distiller (aromatisation en dérivé o-phthalique par perte de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Le chauffage direct à 150° des produits de départ conduit directement à l'aldéhyde-acétal o-phthalique. IR (liq) : 1670 (C=O), 1600 (C=C), 1000-1150 (acétal). RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) : 10.09 (s, 1H, CHO), 6.37 (dd, 2H, CH=CH, <sup>3</sup>J = 4.5, <sup>4</sup>J = 3), 5.60 (s, 1H, CH(OEt)<sub>2</sub>), 4.53 (m, 1H, tête pont), 4.03 (m, 1H, tête pont), 3.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 1.35 (m, 4H, pont), 1.21 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C : 186 (CHO, <sup>1</sup>J = 176, <sup>3</sup>J = 2.2), 143 (=C-CHO, <sup>2</sup>J = 24.2), 159 (=C-CH(OEt)<sub>2</sub>), 135 et 134 (CH=CH), 98.4 (CH(OEt)<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 159.4, <sup>3</sup>J = 2.2), 61.9 et 62.1 (OCH<sub>2</sub>), 34.2 et 38.5 (tête de pont), 24.9 (pont), 15.2 (CH<sub>3</sub>). Masse C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, M : tr. 236.1406, calc. 236.1412.

#### En milieu acide (acétique)

##### Avec le furanne (a) : adduits I 2a, II 2a-|E| et |Z|

Après 24 h à 46° pour 0.240 g de 2 (1.4 mmol), 0.2 ml de furanne et 1 ml d'acide acétique, chromatographie sur colonne épaisse (éther-pentane 2:3), on isole successivement 80 mg de I 2a (24%), 60 mg de II 2a-|E| (18%) et 60 mg de II 2a-|Z| (18%).

II 2a-|E|, liquide jaune-orangé. IR (liq) 1660-1675 (CH=O), 1040-1150 (acétal). RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) : 10.56 (d, 1H, CHO, <sup>3</sup>J = 7.8), 6.28 (d, 1H, CH=, <sup>3</sup>J = 7.8), 5.30 (s, 1H, CH(OEt)<sub>2</sub>). Masse C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, M : tr. 224.1034, calc. 224.1048. Son traitement par HCO<sub>2</sub>H pur donne instantanément II 1a-|E|<sup>(16)</sup>.

II 2a-|Z|, liquide jaune-orangé. IR (liq) 1660-1675 (CH=O), 1020-1140 (acétal). RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) : 10.53 (d, 1H, CHO, <sup>3</sup>J = 7.8), 6.63 (d, 1H, CH=, <sup>3</sup>J = 7.8), 5.78 (s, 1H, CH(OEt)<sub>2</sub>). Masse C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, M : tr. 224.1056, calc. 224.1048. Son traitement par HCO<sub>2</sub>H pur ne donne pas de II 1a-|E|.

### REACTIONS DE 4 AVEC DES CYCLODIENES

#### En milieu neutre

Composés obtenus par chauffage d'une solution dans CCl<sub>4</sub> (ou CHCl<sub>3</sub>), la réaction étant suivie en RMN <sup>1</sup>H. Isolement par CCE de silice, éther pur éluant.

##### Avec le furanne (a) : adduit I 4a

A partir de 0.125 g (1 mmol) de 4 et 0.068 g (1 mmol) de a, 1 ml de CCl<sub>4</sub>, 72 h à 40°, on isole 0.150 g (75%) de I 4a, liquide rose-orangé. IR (CCl<sub>4</sub>) : 1670 et 1650-1620 (C=O). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 10.03 (s, 1H, CHO), 5.98 (m, 1H, tête pont), 5.68 (m, 1H, tête pont). Masse C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>, M : tr. 193.0728, calc. 193.0739.

Avec le diphénylfulvène (e) : adduit I 4e

A partir de 0.125 g de 4 et 0.230 g de e, 2 ml de  $\text{CHCl}_3$ , 24 h à 46°, on isole 0.350 g de I 4e, solide blanc, F = 152-3°. IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 1680 et 1650 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 9.83 (s, 1H, CHO), 4.72 (m, 1H, tête pont), 4.35 (m, 1H, tête pont). Masse  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ , M : tr. 355.1550, calc. 355.1572

Avec le cyclopentadiène (f) : adduit I 4f

A partir de 0.200 g de 4 et 0.2 ml de f dans 1.5 ml de  $\text{CCl}_4$ , 1 h à 20° ; on isole 0.260 g (86%) de I 4f, liquide orangé. IR (liq) 1670 et 1650-1610 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.00 (s, 1H, CHO), 4.20 (m, 1H, tête pont), 3.95 (m, 1H, tête pont). Masse  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ , M : tr. 191.0950, calc. 191.0946.

Avec le cyclohexadiène-1,3 (g) : adduit I 4g

A partir de 0.125 g de 4 et 0.080 g de g dans 1 ml de  $\text{CCl}_4$ , 2 h à 46°, on isole 0.130 g (57%) de I 4g liquide jaune. IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 1680 et 1650-1620 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 9.68 (s, 1H, CHO), 4.37 (m, 1H, tête pont), 3.87 (m, 1H, tête pont). Masse  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ , M : tr; 205.1118, calc. 205.1103.

En milieu acideAvec le furanne (a), en milieu  $\text{HCO}_2\text{H}$  : adduits I 4a, II 4a-|E| et -|Z|

On acidolyse 4 h à 45° 1.40 g de l'acétal de 4 (7 mmol) par 4.2 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$  pur, dilué par 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et traite par un excès de furanne (0.55 ml) dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3 h à 40°. Après traitements habituels, on filtre sur courte colonne de silice (éther) pour éliminer les polymères et analyse en RMN (tableau IV) ; on sépare par CCE de silice (éther) 0.141 g (11%) d'un mélange de II 4a-|E| et -|Z| puis 0.159 g (12%) de I 4a. Seul le premier isomère a été obtenu à l'état pur par une nouvelle chromatographie, le second étant toujours accompagné du premier.

II 4a-|E|, liq. jaune. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 1665-1675 et 1640-1650 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 9.72 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 8.0$ ), 6.47 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 8.0$ ). Masse  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ , M : tr. 193.0728, calc. 193.0739.

II 4a-|Z|, liq. jaune, souillé de II 4a-|E|. IR (liq) : 1655-1680 et 1640-1655. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.53 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 8.0$ ), 5.83 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 8.0$ ).

Réaction avec le furanne (a), en milieu  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  : adduits II 4a-|E| et -|Z|, et dérivé III 4a

On acidolyse 1 h 1/4 à 45°, 1.81 g de l'acétal de 4 (9 mmol) par 6 ml de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , dilué par 25 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , refroidit à 0° et traite par 0.7 ml de furanne dans 25 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 0°. Après 5 min. à 0°, et traitements comme ci-dessus, on isole par CCE de silice (éther), 0.210 g (10%) de III 4a et 0.170 g (10%) d'un mélange des deux isomères |E| et |Z| de II 4a.

III 4a, solide jaune orangé, F = 78-79°. IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 1660-1650 (C=O), 2262 (C≡C). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 7.37 (m, 2H, OCH=(furyl)), 6.32 (m, 4H, CH=CH (furyl)), 5.28 (s, 1H, =C-CH), 2.90 (s, 3H, Me), 3.17 (s, 3H, Me). Masse  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ , M : tr. 243.0900, calc. 243.0895.

REACTIONS DE 5 AVEC LE FURANNE EN MILIEU ACIDEEn milieu trifluoroacétique : Dérivés II 5a-|E| et -|Z|, et III 5a

Mode opératoire analogue à celui de la réaction précédente ; au départ de 0.53 g de l'acétal de 5 (3.5 mmol) et de 0.25 g de furanne (3.8 mmol), 4 h à 48° et traitements habituels, puis séparation sur CCE de silice (éther) : seul II 5a-|E| a été obtenu pur (0.040 g, 9%), II 5a-|Z| et III 5a (souillés respectivement du dérivé E, et du dérivé Z) ayant été caractérisés par spectroscopie.

II 5a-|E|, solide jaune-orangé, F = 59-61°. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 2260-2280 (C≡N), 1685-1690 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.08 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 7.6$ ), 6.87 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 7.6$ ). Masse  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ , M : tr. 147.0322, calc. 147.0320.

II 5a-|Z|, liq. jaune-orangé, souillé du précédent. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) : 2250-2275 (C≡N), 1680-1690 (C=O). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.53 (d, 1H, CHO,  $^3\text{J} = 7.6$ ), 6.30 (d, 1H, =CH-CHO,  $^3\text{J} = 7.6$ ).

III 5a, liq. jaune-orangé, souillé de II 5a-|Z|, caractérisé en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 5.24 (s, =C-CH  $\text{Fu}_2$ ), 7.31 et 6.40 (2m, furyl).

En milieu formique : Dérivés I 5a et II 5a-|E + Z|

Mode opératoire analogue au précédent ; isolement par CCE de silice (pentane-éther 3:2) de 0.040 g (9%) de II 5a-|E| pur, puis d'un mélange des deux isomères II 5a-|E| et |Z|, puis de I 5a (0.020 g), souillé des précédents, ce dernier étant caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 10.00 (s, CHO), 5.87 (m, CH tête pont), 5.70 (m, CH tête pont).

REACTION DE 7 AVEC LE FURANNE EN MILIEU ACIDE

Après formolyse 30 min. à 45° de 1.84 g de l'acétal correspondant à 7 (0.010 mol) dans 10 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$ , on ajoute 1.5 ml de furanne (0.020 mol) dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  saturé d'hydroquinone. Après 18 h à 20° on lave à l'eau, et chromatographie sur colonne de silice (éther-éther de pétrole

1:1) et isole 0.120 g (6%) de III 7a à l'état pur, puis 0.280 g des isomères |E| et |Z| (proportion 2:1) de II 7a contaminés de III 7a.

III 7a, liq. jaune-pâle caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 5.02 (t, 1H,  $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}$ ,  $^3\text{J} = 2$ ), 7.30 (m, 2H, O-CH=), 6.22 (m, 4H, -CH=CH-(fur.)).

II 7a-|E| et |Z|, liq. jaune-pâle, contaminés de III 7a caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 10.06 (d, CHO,  $^3\text{J} = 7.5$ ), et 9.62 (d, CHO,  $^3\text{J} = 7.5$ ).

#### REACTION DU PHENYL PROPYNAL 8 ET DU FURANNE EN MILIEU ACIDE

##### Dérivé III 8a

On laisse reposer 20 h à 20° 0.41 g de phénylpropynal (3 mmol), 2 g de furanne (excès), 8 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  saturé d'hydroquinone et 4.5 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$ . Après lavages à l'eau, on élimine les polymères par filtration sur une courte colonne de silice puis chromatographie sur colonne de silice sous basse pression (pentane-éther 4:1) et isole 0.420 g (54%) de III 8a à l'état liquide incolore. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) : 5.28 (s, 1H,  $\equiv\text{C-CHa-Fu}_2$ ), 6.25 (m, 4H, =CH-CH=, furyl), 7.30 (m, 7H, CH arom. et -OCH, furyl). RMN  $^{13}\text{C}$  : 151.3 (O-C=), 142.4 (O-CH:), 131.9 (CH arom.), 128.3 (CH arom.), 123.1 (=C arom.), 110.6 (-CH=CH-O), 107.1 (-CH=C-O), 84.8 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv$ ), 83.3 ( $\equiv\text{C-CHa-Fu}_2$ ), 32.1 ( $\equiv\text{C-CHa-Fu}_2$ ). Masse  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , M : tr. 248.0835, calc. 248.0837.

#### REACTION DU p-CHLOROPHENYL PROPYNAL 9 ET DU FURANNE EN MILIEU ACIDE

##### Dérivé III 9a

Mêmes opérations que dans le cas précédent, au départ de 0.5 g de l'acétal de 9 (3 mmol) et de 2 g de furanne, rdt 0.173 g (20%) de III 9a, solide blanc, F = 54-6° (hexane). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) 5.28 (s, 1H,  $\equiv\text{C-CHa-Fu}_2$ ), 6.27 (m, 4H, =CH-CH=, furyl), 7.30 (m, 6H, CH arom. et O-CH=, furyl). RMN  $^{13}\text{C}$  : 151.0 (O-C=C), 142.5 (O-CH=), 134.6 (ClC=), 133.2 (CH arom.), 128.7 (CH arom.), 121.5 (=C arom.), 110.6 (-CH=CH-O), 107.1 (-CH=C-O), 85.9 (ClC $_6\text{H}_4\text{-C}\equiv$ ), 82.1 ( $\equiv\text{C-CHa-Fu}_2$ ), 32.1 ( $\equiv\text{C-CHa-Fu}_2$ ). Masse  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ , M : tr. 282.0445, calc. 282.0447.

Remerciements : Les auteurs remercient le Pr E. LEVAS pour la lecture critique du manuscrit. A. GORGUES remercie le Dr. D. MARTINA pour une discussion au GECOM VI.

##### Bibliographie

- 1 - A. GORGUES et A. LE COQ, a) *Brevet français*, n° 79.15781, ANVAR, 20 Juin 1979. b) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 767, (1979). c) *Tetrahedron Letters*, 50, 4825 (1979).
- 2 - a) A. GORGUES et A. LE COQ, *Tetrahedron Letters*, 50, 4829 (1979).  
b) A. GORGUES et A. LE COQ, *Tetrahedron Letters*, 21, 5007 (1980).  
c) A. MEYER, A. GORGUES, Y. LE FLOC'H, Y. PINEAU, J. GUILLEVIC et J.Y. LE MAROUILLE, *Tetrahedron Letters*, 22, 5181 (1981).  
d) B. LEDOUSSAL, A. LE COQ, A. GORGUES et A. MEYER, *Tetrahedron*, 39, 2185 (1983).  
e) A. GORGUES, A. SIMON, A. LE COQ et F. CORRE, *Tetrahedron Letters*, 22, 625 (1981).  
f) A. GORGUES, P. BATAIL, A. LE COQ, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 405 (1983).
- 3 - Une partie de ces résultats ont été décrits dans la thèse de 3ème cycle d'A. SIMON, RENNES, 25 Novembre 1982.
- 4 - C. HENKEL et F. WEYGAND, *Ber.*, 76 B, 812 (1943).
- 5 - A. WOHL et E. BERNREUTHER, *Ann. Chem.*, 481, 1 (1930)
- 6 - A. WOHL et B. MYLO, *Ber.*, 45, 43 (1912).
- 7 - A. GORGUES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 529 (1974).
- 8 - J.P. GUETTE, G. MATTIODA et B. METIVIER, *Act. Chim.*, 23 (1983, Mai).
- 9 - T.A. MACRIDES et V. THALLER, *J. Chem. Res. (S)*, 156 (1981).
- 10 - Ces spectres sont bien en accord avec ceux obtenus par J.L. RIPOLL (que nous remercions) lors de la thermolyse éclair (760°,  $10^{-6}$  torr) de l'adduit de Diels-Alder entre l'ADCA et l'antra-cène.
- 11 - A.I. MEYERS, *Tetrahedron Letters*, 21 1749 (1975) et R. GREE, Communication personnelle.
- 12 - F. BARBOT, L. PONCINI, B. RANDRIANDELINA et P. MIGINIAC, *J. Chem. Res. (S)*, 343 (1981); *idem (M)*, 4016 (1981).
- 13 - B.W. HOWK et J.C. SAUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, p. 4067 (1958); *Organic Syntheses*, coll. vol. n° 4, 801 (1962); Brevet américain, 2.840.613, Juin 1958. cf *Chem. Abstr.*, 52, 17186 f. (1958).
- 14 - J.E. NORDLANDER, D.B. CATALANE, K.D. KOTIAN, R.M. STEVENS et J.E. HAKY, *J. Org. Chem.*, 46, 778 (1981).
- 15 - F. BARBOT et P. MIGINIAC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Part. II, 41 (1983).
- 16 - R.E. MURRAY et G. ZWEIFEL, *Synthesis*, 150 (1980).
- 17 - A. GORGUES et A. LE COQ, *Tetrahedron Letters*, 51, 4723 (1976); *idem, Organic Syntheses*, 59, 13 (1979)
- 18 - E.V. DEHMLOV et M. LISSEL, *Tetrahedron*, 37, 1653 (1981).
- 19 - Pour des revues générales sur la réaction de Diels-Alder incluant celles entre les alcynes électrophiles et le furanne ou ses dérivés, voir :  
a) V. JAGER et H.G. VIEHE, *Methoden der Organische Chemie*, Houben-Weyl, V 2a, G. Thieme, Stuttgart, 677 (1977) et revues générales citées p. 912.  
b) R. FUKS et H.G. VIEHE, *Chemistry of Acetylenes*, éd. par H.G. Viehe, M. Dekker, New-York, 425 (1969).

- c) P. BOSSHARD et C.H. EUGSTER, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 7, 377 (1966).
- 20 - Pour des articles sur les additions de Diels-Alder entre le furanne et des alcynes activés, voir : - esters a) G. WEBER, K. MENKE et H. HOPF, *Chem. Ber.*, 113, 531 (1980).  
- nitriles b) C.D. WEISS, *J. Org. Chem.*, 27, 3520 (1962) et 28, 74 (1963).  
c) R. HELDER et H. WYNBERG, *Tetrahedron Letters*, 44, 4321 (1973).  
d) R.H. HALL, S. HARKEMA, H.J. DEN HARTOG, G.J. VAN HUMMEL et D.N. REINHOUDT, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 100, 312 (1981).  
- aldéhydes e) R. GELIN et A. DEBARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 144 (1966).  
- cétones f) S. LAHIRI, V. DABRAL, M.P. MAHASAN et M.V. GEORGE, *Tetrahedron*, 33, 3247 (1977).  
g) R.M. ACHESON, J.D. WALUS et J. NOOLARD, *J. chem. Soc., Perkin I*, 584 (1979).
- 21 - A.W. McCULLOCH, D.G. SMITH et A.G. Mc INNES, *Can. J. Chem.*, 51, 4125 (1973).
- 22 - a) J. RIMMELIN, G. JENNER et P. RIMMELIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, part. II, 462 (1978) ;  
b) G. JENNER, J. RIMMELIN, F. ANTONI, S. LIBS et E. SCHLEIFFER, *Bull. Soc. Chim. Fr. part. II*, 65 (1981) ; c) P. LASZLO et J. LUCCHETTI, *Tetrahedron Letters*, 25, 4387 (1984).
- 23 - E. WINTERFELDT, *Chemistry of Acetylenes*, éd. par H.G. Viehe, M. Dekker, New-York, 268 (1969).
- 24 - M.V. GEORGE, S.K. KHETAN et R. GUPTA, *Adv. heterocycl. Chem.*, Academic Press, New-York, 19, 279 (1976).
- 25 - a) R.M. ACHESON, *idem*, 1, 125 (1963) ; b) R.M. ACHESON et N.F. ELMORE, *idem*, 23, 263 (1978).
- 26 - L. MANDEL et W.A. BLANCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 6198 (1957).
- 27 - R.M. ACHESON et J.M. VERNON, *J. Chem. Soc.*, 457 (1961) ; *ibid.*, 1148 (1962).
- 28 - W. GABEL, *J. Org. Chem.*, 27, 301 (1962).
- 29 - L. MANDELL, J.V. PIPPER et C.E. PESTERFIELD, *J. Org. Chem.*, 28, 574 (1963).
- 30 - W.E. NOLAND et C. KIU LEE, *J. Org. Chem.*, 45, 4573 (1980).
- 31 - R.A. JONES et SEPULVEDA ARQUES, *Tetrahedron*, 37, 1597 (1981).
- 32 - Les substitutions électrophiles acidocatalysées sur le site  $\alpha$  du furanne sont bien connues au départ des aldéhydes ou cétones saturées, (19c) et, pour un article plus récent W.H. BROWN et B. HUTCHINSON, *Can. J. Chem.*, 56, 617 (1976).
- 33 - Ces rendements modérés sont imputables à la réversibilité de la réaction bien connue entre les dérivés furanniques et les  $\alpha$ -énones en milieu acide, voir (19c) p. 421 et 428, et aux polymérisations cationiques subies par le diène dans ces conditions.
- 34 - L.M. JACKMANN et S. STERNHELL, *Applications of NMR spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 2ème éd., 184 (1969).
- 35 - F. SCHMIDT, *Ber.*, 13, 2342 (1880).
- 36 - J. SAUER, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 6, 16 (1967).
- 37 - J. SAUER et R. SUSTMANN, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 19, 779 (1980).
- 38 - N.T. ANH et J. SEYDEN-PENN, *Tetrahedron*, 29, 3259 (1973).
- 39 - H.W. THOMSON et D.G. MELILLO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 3218 (1970). Pour un autre mécanisme ionique lors d'une cyclisation (4+2), voir F. KATAOKA, M. SHIMIZU et S. NISHIDA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 711 (1980).
- 40 - R.B. WOODWARD et T.J. KATZ, *Tetrahedron*, 5, 70 (1959).
- 41 - Voir (réf. 25a, p. 128) la suggestion faite à propos de l'addition du N-benzylpyrrole à l'acide acétylènedicarboxylique.
- 42 - Voir réf. 19c, p. 407 à propos des additions des dérivés furanniques aux  $\alpha$ -énones en milieu neutre ou acide ; ces auteurs écrivent qu'"il n'est pas exclu que la réaction se fasse via le même complexe orienté qui résulte dans la réaction de Diels-Alder"
- 43 - T. INUKAI et T. KOJIMA, *J. Org. Chem.*, 31, 1121 (1966) ; *idem*, 32, 869 et 872 (1967).
- 44 - T. INUKAI et T. KOJIMA, *J. Org. Chem.*, 36, 924 (1971).
- 45 - La tendance de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ou de son anhydride à s'ajouter aux dérivés 4 et 5 est à rapprocher de l'addition de l'anhydride trifluoroacétique aux aldéhydes, voir notamment A.L. TERNAY, D. DEAVENPORT et G. BLEDSOE, *J. Org. Chem.*, 39, 3268 (1974).
- 46 - R. SUSTMANN et G. BINSCH, *Mol. Physica*, 20, 1 et 9 (1971) ; R. SUSTMANN, A. ANSMANN et F. VARRENHOLT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 8099 (1972).
- 47 - R. EPSZTEIN et I. MARSZAK, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 313 (1968).
- 48 - Séparation réalisée par le Dr. F. DUCLOS de l'ENSC Rennes que nous remercions.
- 49 - P. LASZLO et P. Von RAGUE-SCHLEYER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 87 (1964).