

UNIVERSITÉ D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

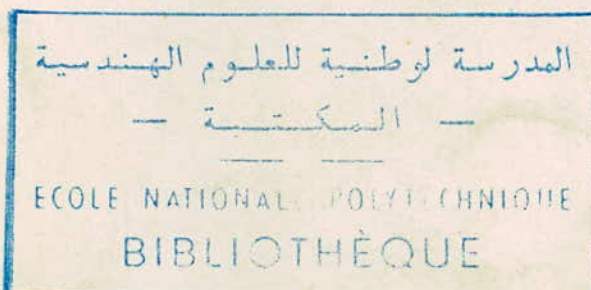
Département de Génie Chimique

4/71

1 Ed

THESE DE FIN D'ETUDES

ETUDE DE L'ACTION
DES ORGANOMAGNESIENS
SUR L'ANHYDRIDE
 α,α DIPHENYL SUCCINIQUE



Proposé par

M^{lle} Y. GOURIOU

Etudié par

B. BOUTAROUK

et **R. HARBI**

WILSON & STRONG

EX

A ma famille .

Boutarouk Belkacem.

A mes parents .

A mes frères et sœurs .

A mes amis .

Rachid Harbi.

Que Monsieur Jourion trouve
ici l'expression de notre profonde gra-
-titude pour l'aide et les conseils qu'il
m'a cessés de nous prodiguer.

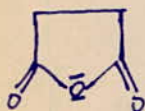
Nos remerciements vont également
à Monsieur Jorges pour son aide
matérielle, et à tous ceux qui de près
ou de loin ont contribué à notre forma-
-tion.

Enfin nous sommes reconnaissants à
messieurs Levêque et Leblanc pour avoir
bien voulu faire parti de notre jury.

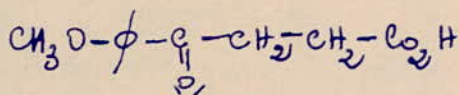
Introduction

L'action du réactif de Grignard sur les anhydrides succiniques non substitués sur les atomes de carbone du cycle a déjà fait l'objet de nombreuses publications.

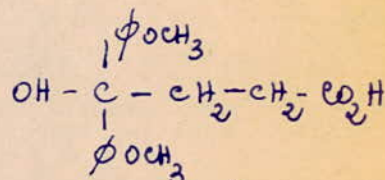
Selon Baddar et Laupon (1) (2), l'action sur la bromure de l'orthométhoxy phényl magnésium sur l'anhydride succinique 1 conduit à un mélange d'acide β orthométhoxy benzoyl propionique 2 et d'acide δ hydroxy δδ diméthoxy phényl butyrique 3



1

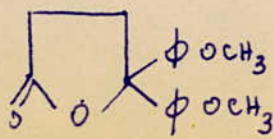


2



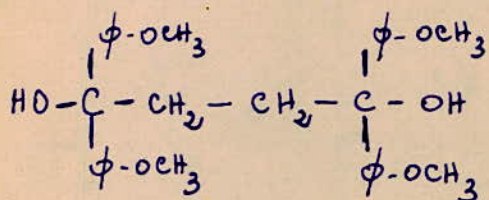
3

Le dernier acide est converti en lactone 4 par déshydratation.

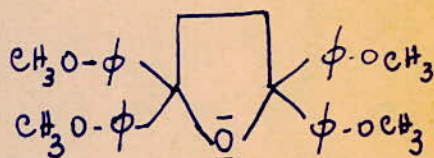


4

L'action de deux nouvelles molécules
de magnésien sur 4 conduit au diol 5
qui par déshydratation donne le tétrahydro-
furanne tétrasubstitué 6.

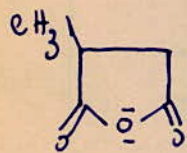


5

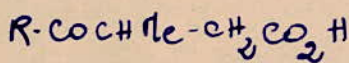


6

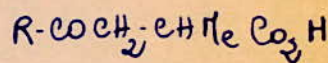
Par ailleurs, Baddar et Janson (3)
ont étudié l'action du réactif de Grignard
sur l'anhydride α méthyl succinique 7 ;
ce qui leur a permis d'isoler les acides
 δ cétoniques 8 et 9, les δ lactones 10 et 11,
et le tétrahydrofuranne substitué 12.



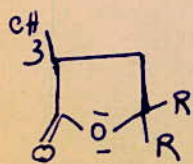
7



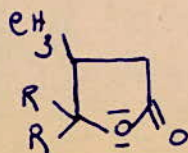
8



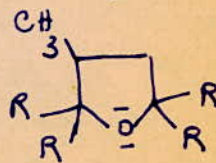
9



10



11

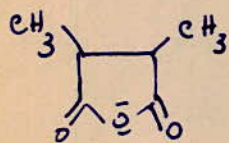


12

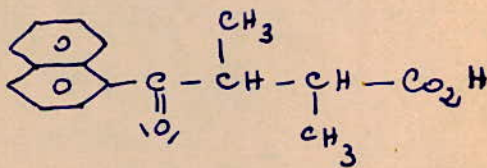
R = phényle, naphyle, α -méthoxyphényle.

Dans cette synthèse, ils ont remarqué qu'il se forme plus de produits 9 et 10 que 8 et 11, et attribuent cela à un facteur stérique ou à une polarité, suivant que la réaction s'effectue par addition au magnésien sur le groupement carbonyle ou par ouverture du cycle.

Fieper (4) a étudié l'action du bromure d' α naphthyl magnésium sur l'acide α, α' diméthyl succinique 13 et obtient l'acide α, β diméthyl $\beta, 1$ naphthoyle propionique 14

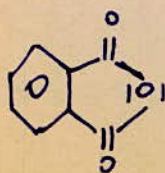


13

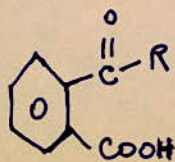


14

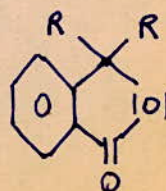
Scholl et Simmons (5) (6) obtiennent par action des magnésiens sur l'acide phthalique 15 les acides δ cétoniques 16 et les δ lactones 17



15



16



17

D'après P.R Jones (7), l'action du diméthylcadmium sur 15 conduit aux produits 16 ($R = CH_3$) et 17 ($R = CH_3$).

L'action des divers organométalliques sur les anhydrides β phényl glutarique (8), maléique (9) (10) (11), camphorique (12) (13), conduit de la même façon aux γ lactones correspondantes.

L'orientation de l'attaque du réactif sur l'un ou l'autre carbonyle de l'anhydride dissymétriquement substitué, la réactivité des γ lactones correspondantes sont autant de problèmes qui ne paraissent pas avoir été discutés.

Nous avons ainsi été conduits à étudier successivement :

- la nature des produits obtenus.
- l'orientation de l'attaque du réactif organomagnésien.
- la réactivité des γ lactones.

Les caractéristiques spectrales seront données avec les conventions suivantes -

IR : en cm^{-1} (suspension solide ou film liquide)

f : bande faible ; F : forte ; m : moyenne

RMN : en solution dans CDCl_3 , C_2H_4 , CHCl_3 ; les déplacements chimiques sont donnés en ppm avec le tétraméthylsilane comme référence interne ($\delta=0$) ; les spectres sont enregistrés à 60 MHz, la multiplicité des signaux est indiquée de la façon suivante :

s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ;

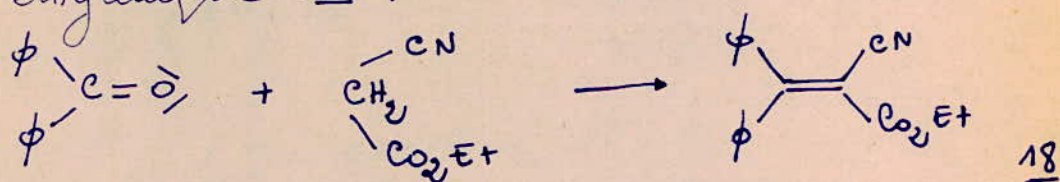
q : quadruplet ; m : multiplet .

Action des Organomagnésiens sur l'anhydride α, α diphenyl succinique

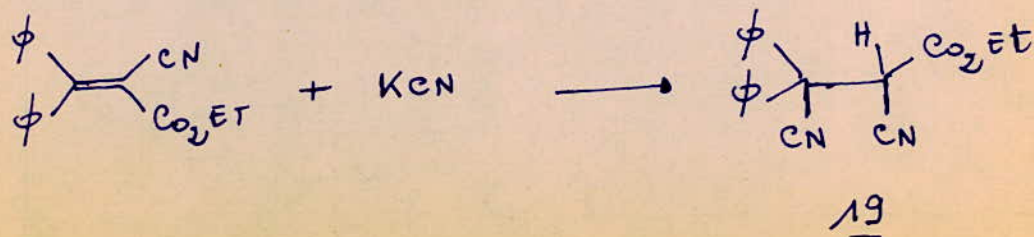
I. Préparation du produit de départ.

L'anhydride α, α diphenyl succinique est préparé suivant les méthodes connues (16) (17).

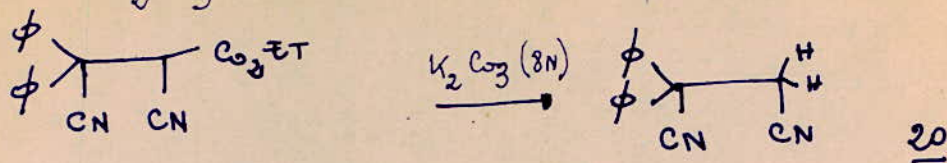
La condensation basique de la benzophénone sur le cyanacétate d'éthyle, en milieu acide acétique-acétate d'ammonium, dans le benzène, conduit à l'éthylène 18.



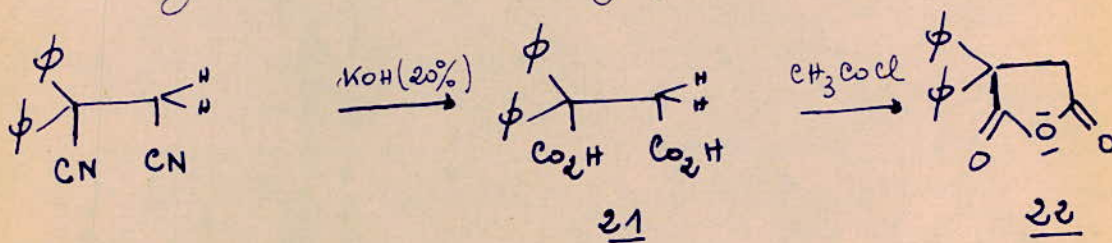
On procède ensuite à la cyanuration de 18 en milieu hydroalcoolique, et, après acidification par HCl (6N) on obtient le dinitrile ester 19.



L'hydrolyse et la décarboxylation de 19 en milieu K_2CO_3 (8N) conduit au diméthyle 20



L'hydrolyse ménagée de 20 en milieu KOH (20%) donne le diacide succinique 21. Ce dernier, acétylé en présence de chlorure d'acétyle, conduit à l'anhydride α diphenyl succinique 22.



Caractéristiques de 22

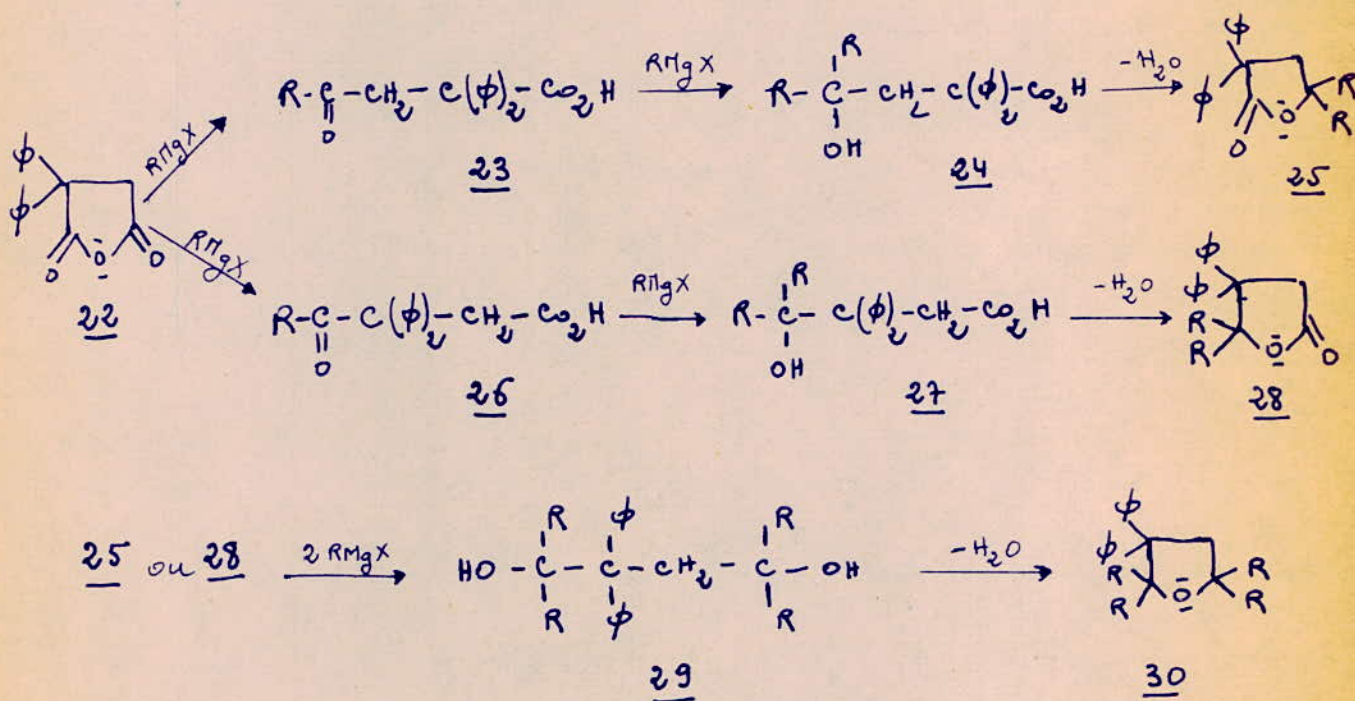
F : $96^\circ C$

IR (nujol) ν_1 CO : 1850
 ν_2 CO : 1765

II. Étude de la réaction du réactif de Fiquard sur l'anhydride 22

1- Discussion sur la nature des produits.

L'action du réactif de Fiquard sur l'anhydride 22 peut suivre les chemins réactionnels suivants: (1) (2).



L'analyse élémentaire et les spectres IR montrent qu'il ne s'additionne au maximum sur une mole d'anhydride que deux moles de magnésien, quelles que soient les conditions opératoires.

En particulier en utilisant un large excès de magnésien (4,5 moles pour 1 mole d'anhydride) et en faisant varier la durée de chauffe, le produit 30 n'a jamais été isolé.

En effet de l'huile brute obtenue, nous avons pu séparer deux produits :

- l'un, soluble en milieu basique, semble être l'acide γ cétonique 25 ou 26. Ainsi le spectre IR (mél) donne :

une bande OH associé à 2650-3100

une bande $C=O$ à 1680-1690 (F)

une bande $C=O$ à 1700-1710 (F)

De plus les spectres RMN laissent apparaître un signal à $\delta = 4,30$ correspondant à deux protons non aromatiques. L'analyse élémentaire concorde avec une telle structure -

- l'autre produit obtenu donne un spectre IR possédant une seule bande $C=O$ à 1760-1750. Les spectres RMN et l'analyse permettent de prévoir une structure 25 ou 28

Contrairement au cas où l'on fait réagir le réactif de Fiquard sur l'anhydride succinique (2), l'action de ce réactif sur l'anhydride 22 ne semble jamais donner de produit tétrasubstitué.

Un essai fait sur la lactone 25 ou 28 en milieu THF pendant 3 heures (1 mole de lactone pour 6 moles de magnésien) n'a pas été concluant.

Ceci pourrait guider notre choix vers une structure 25 de la γ lactone.

Les acides γ Pychoxylés 24 ou 27 n'ont pas été obtenus.

En effet, ces acides sont très instables et le plus souvent, on ne peut pas les isoler à l'état libre; car ils se transforment très facilement en leurs produits de déshydratation:

les γ lactones. Celle-ci se réalisant souvent par simple chauffage (1) (14).

Ainsi, en opérant à reflux doux et en faisant varier le nombre de moles de magnésien, aucun produit de structure 24 ou 27 n'a été isolé quelque soit le groupement R.

En résumé, les seules structures possibles seraient:
l'acide γ cétonique 23 ou 26 et
la lactone 25 ou 28.

2- Orientation de l'attaque du réactif.

Devant le fait que les méthodes spectroscopiques IR et RMN ne permettent pas de déceler les différences devant exister entre les structures 23 et 25 d'une part, 25 et 28 d'autre part, nous nous en sommes recourus aux méthodes chimiques.

A priori l'attaque doit se faire du côté le moins encombré, ainsi que peuvent le montrer les modèles moléculaires : l'approche du réactif de Fiquard du côté des deux phényles devant être difficile. Le fait que les magnésiens soient sans action sur la lactone 25 ou 28 vient à l'appui d'une telle hypothèse.

Cependant il nous a semblé préférable de donner une preuve chimique de l'orientation de l'attaque -

c'est pourquoi la réduction de la lactone est en mesure de nous fournir des arguments en faveur de l'une ou l'autre des deux structures (en particulier par la R.M.N).

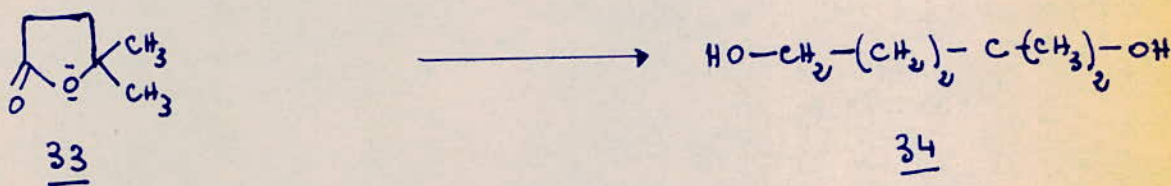
Notre choix s'est porté sur la réduction par LiAlH_4 .

a. Réduction par $LiAlH_4$.

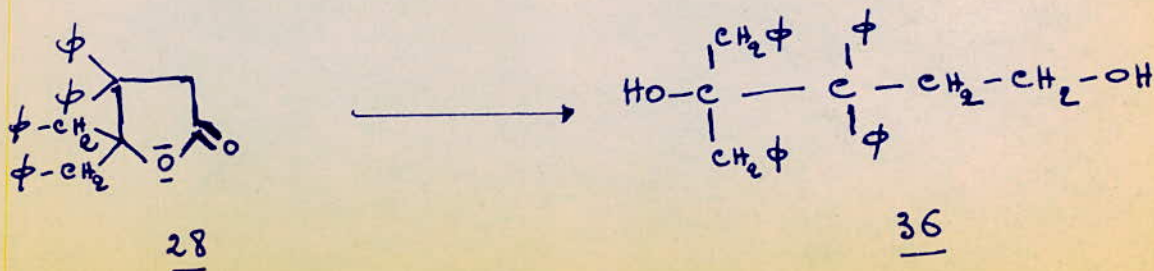
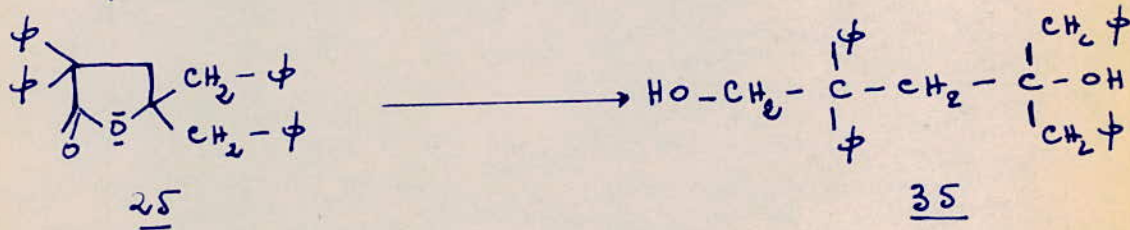
Les lactones réagissent avec $LiAlH_4$ pour conduire après ouverture du cycle à des diols. BUCHTA (19) a trouvé que la réduction de la phthalide 31 donne le diol 32.



De même, la réduction de la γ -diméthyl butyrolactone 33 conduit au diol 34. (23).



Par la réduction de la lactone 25 ou 28 ($R = \phi-CH_2$) on espérait obtenir le diol 35 ou 36.

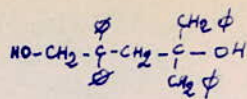


Des spectres IR montrent une large bande OH vers 3000 à 3500 ainsi que la disparition de la bande $C=O$. L'analyse élémentaire concorde avec l'une des structures 35 ou 36. Le spectre RMN permet de trancher entre ces deux structures; ce dernier présente l'aspect suivant:

On note la présence d'un système AB dû à la non équivalence magnétique des deux protons des benzyles. En outre, il existe deux signaux correspondants à la présence de deux méthylènes. Les signaux attribuables aux deux groupements hydroxylés sont confondus. (fig. 1. a.) L'intégration dénote la présence d'environ neuf protons non aromatiques.

L'addition de CF_3COOH à la solution de $CDCl_3$, dans le but de déplacer les signaux relatifs aux hydroxylés, modifie fondamentalement le spectre. (fig. 1. b.)

On obtient deux signaux relatifs à deux méthylènes alors que les protons benzyls sont devenus équivalents.



35

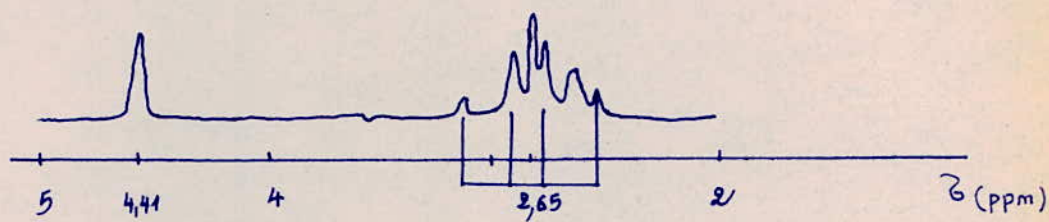
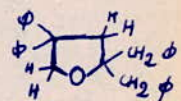
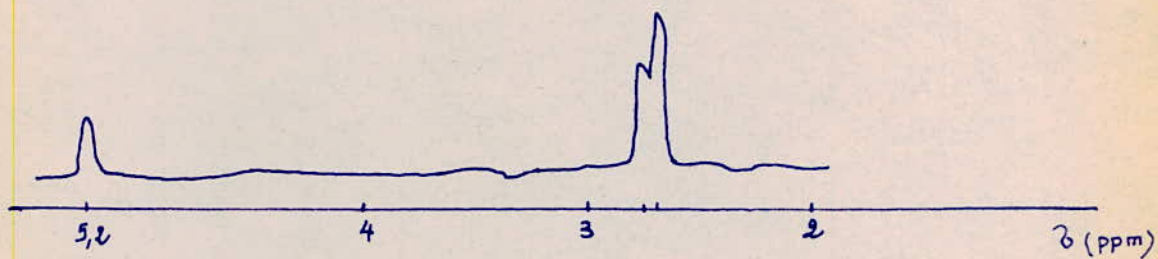


fig. 1a (CDCl₃)

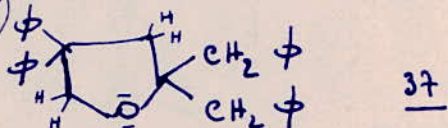


39 (R = Ph₂-)

fig. 1b (CDCl₃ + CF₃COOH)

Les positions des signaux de l'un des méthylènes et des protons benzyliques sont très voisines de celles observées dans le spectre de la γ lactone 25 ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) (Fig. 2.)

Ceci nous permet de penser que l'acide trifluoroacétique a occasionné une déshydratation intramoléculaire conduisant au tétrahydrofuranne tétra-substitué 37 ($R = \text{C}_6\text{H}_5$)



Ces résultats permettent d'exclure la structure 36 qui présenterait deux triplets en RMN. Cela nous amène à conclure que l'attaque du magnésien se fait du côté le moins encombré du cycle.

Dans le but d'obtenir une preuve supplémentaire de la structure de ces composés, nous avons voulu préparer l'acide α diphenyl β benzoyl propionique 23 ($R = \text{C}_6\text{H}_5$), par action de l'anhydride α diphenyl 22 sur le benzène suivant une réaction de Friedel-Crafts.

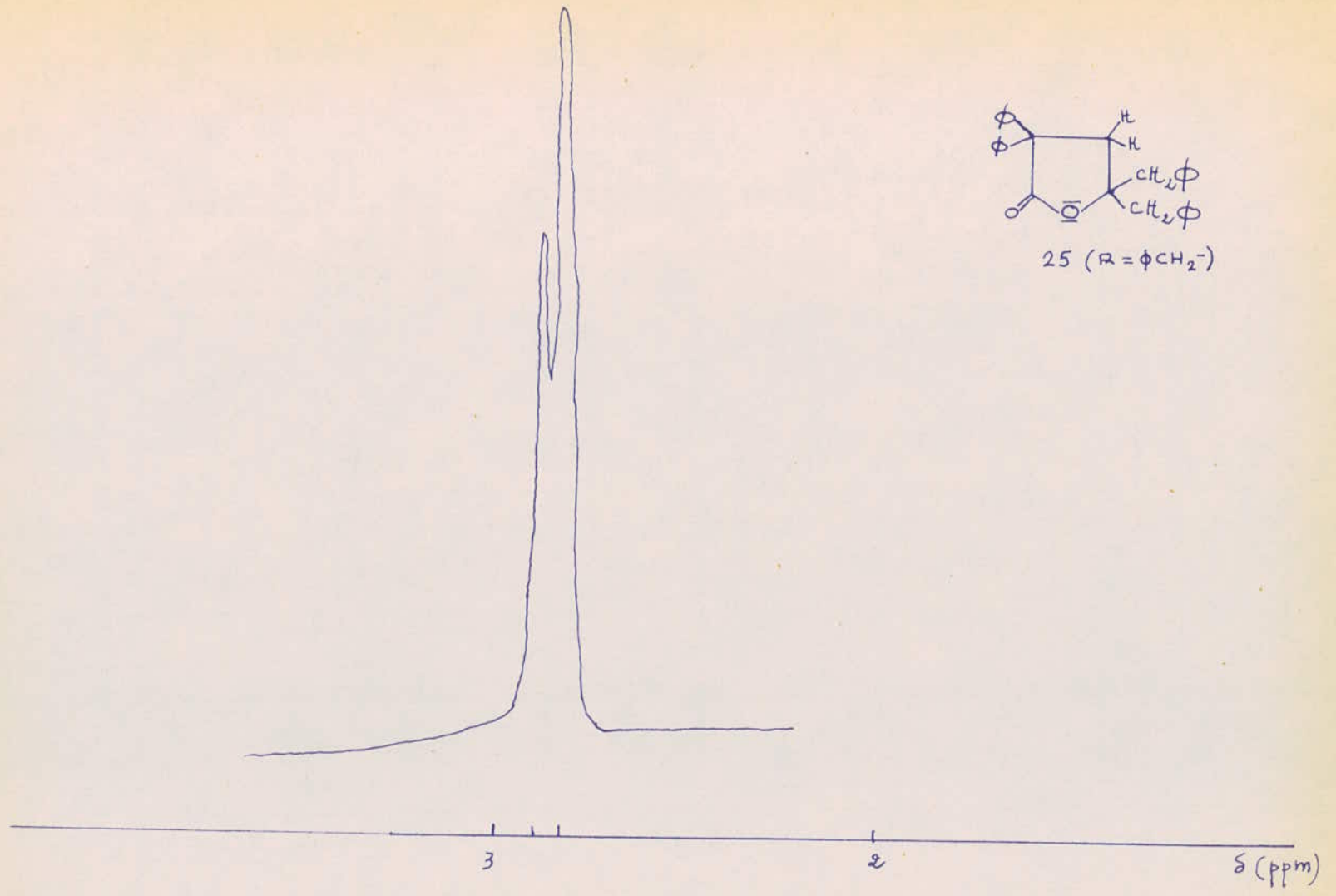
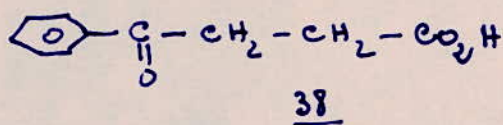


fig. 2

b. Réaction de Friedel-Crafts

Avec les anhydrides 1 et 7 la réaction conduit respectivement aux acides 38 et 8 ($R = \phi$) (2)(23).

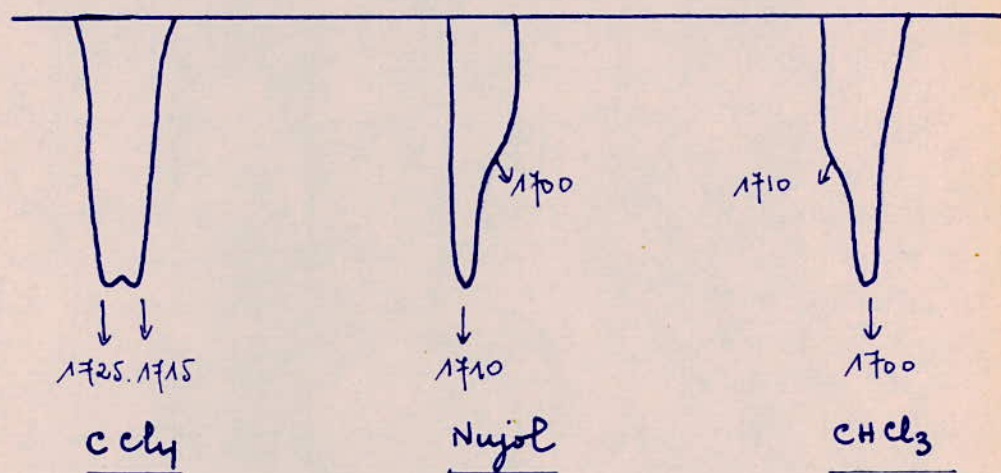


Théoriquement en suivant le même mode opératoire, l'action de l'anhydride 22 sur le benzène devrait conduire à l'acide γ cétonique 23 ($R = \phi$).

La comparaison des spectres du produit ainsi obtenu avec ceux de l'acide 23 ou 26 provenant de l'action du bromure de phényl magnésium sur l'anhydride α diphenyl succinique peuvent nous apporter une preuve supplémentaire quant à l'orientation de l'attaque du magnésien.

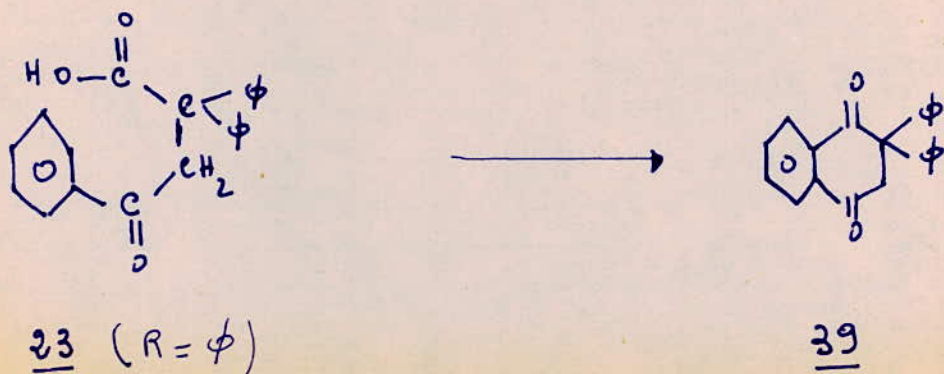
La non solubilité en milieu basique du produit obtenu et l'absence d'une bande OH associée dans le spectre I.R. démontrent que ce composé n'est pas un acide.

Les spectres IR faits sans aucun solvant démontrent la présence de deux bandes voisines ($C=O$) dont l'intensité et les positions varient suivant le solvant.



Le spectre RMN montre un signal à $\delta = 3,5$ correspondant à deux protons non aromatiques.

L'interprétation de ces résultats nous a conduit à considérer l'existence du produit 39 obtenu par déshydratation intracyclique de 23 ($R = \phi$).



Cette deshydratation se fait donc en présence de $AlCl_3$. Elle est sans doute facilitée par la présence en α au groupement carbonyle des deux phényles pouvant stabiliser le carbocation $[-CO^+]$.

La littérature donne des exemples de formation de chlorures d'acides à partir d'acides carboxyliques en présence de chlorure d'aluminium (24). Le chlorure d'acide réagit ensuite normalement en présence de $AlCl_3$ pour donner le produit cyclisé.

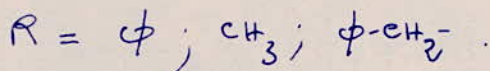
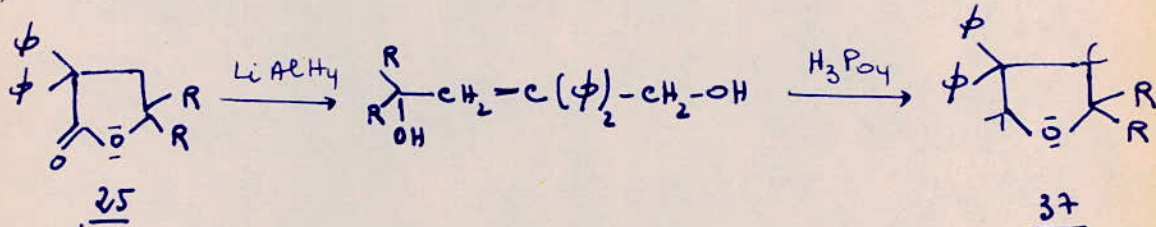
La forme énolique du composé 39 semble inexistante. En effet les tests au chlorure ferrique et au nitrate mercurique, spécifiques respectivement des phénols et des énols, sont négatifs.

De cette réaction nous ne pouvons donc tirer aucun résultat concernant l'orientation de l'attaque du magnésien.

III. Réactivité des γ lactones 27

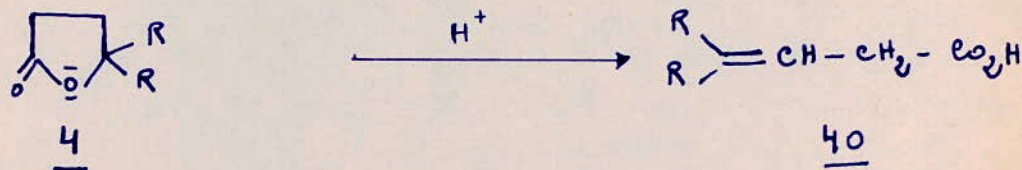
1. Réduction avec $LiAlH_4$

Comme nous l'avons déjà signalé, les butyrolactones 25 réagissent avec $LiAlH_4$ pour donner des diols qui en présence d'un déshydratant conduisent aux tétrahydrofurannes substitués 37.

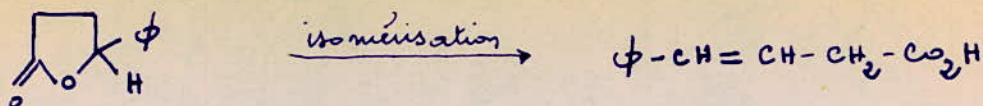


2. Action de l'acide chlorhydrique concentré

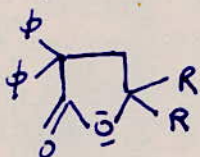
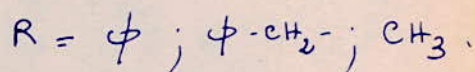
Sous l'action de HCl (conc) les lactones 4 subissent une ouverture du cycle pour conduire aux acides β éthyléniques 40 (1) (20).



La formation de l'acide propéne 3 oïque 40 est similaire à une isomérisation de la γ phényl butyrolactone 41 en acide phényl β propéne 3 oïque 42 (20).

4142

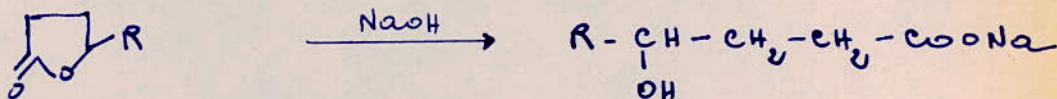
Les essais faits sur les composés 25 ne sont pas concluants.

25

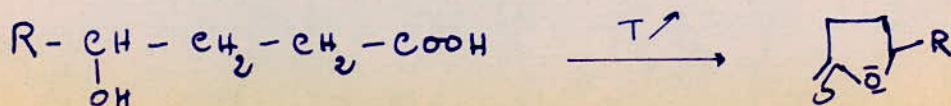
Le chauffage à reflux de la lactone sous HCl concentré pendant 1 heure laisse le produit de départ inchangé.

3. Action de KOH à 20%

D'action des bases minérales sur les olides 43 donne les sels d'acides γ lactoylés 44 (15).

4344

Ces sels d'acides peuvent redonner le produit de départ si on procède par acidification et ensuite par chauffage (15).



Pour leur part Braddar et Sampson n'obtiennent pas de dissolution à froid de la lactone 4 dans la soude à 20%. La dissolution se fait lentement par chauffage mais les auteurs ne précisent pas la nature des produits obtenus.

Un essai fait sur la lactone 25 ($R = \phi - CH_2$) en présence de potasse à 20% à chaud n'a pas été concluant. La même expérience conduite en présence de dioxyane comme solvant, laisse le corps se départir inchangé.

Nous pouvons donc conclure que les olides 25 présentent une stabilité remarquable vis à vis des acides et des bases minérales, cette stabilité semblant croître avec le degré de substitution de la molécule.

Il est toutefois difficile d'en séduire que seuls les effets stériques entrent en jeu, les exemples que nous avons choisis ayant des substituants encombrants.

Partie Expérimentale

I. Préparation des γ butyrolactones 25 et des acides γ cétoniques 23

Dans un ballon à fond plat, muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant surmonté d'une capsule à chlorure de Calcium, on prépare $3,4 \cdot 10^{-2}$ mole de magnésien en solution dans 30 cm^3 d'éther -

L'agitation est faite à l'aide d'un agitateur magnétique. On magnésien ainsi préparé on ajoute lentement $8 \cdot 10^{-3}$ mole d'anhydride en solution dans le minimum de benzène anhydre. On chauffe ensuite à reflux pendant 3h, puis on hydrolyse à froid par HCl (2N).

La phase organique ainsi obtenue est lavée à l'eau puis au bicarbonate de sodium. La phase carbonatée laisse précipiter l'acide γ cétonique après acidification; lequel est ensuite recristallisé dans CCl_4 .

Le solvant de la phase organique est chassé sous pression réduite et l'on obtient ainsi une huile qui, reprise par l'alcool, donne un précipité blanc de γ lactone.

Ce précipité est ensuite recristallisé dans CCl_4 .

25 $R = \phi$

Rdt : 34%

F : 198°C

Analyse $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$

	% C	% H
calc.	86,15	5,64
tr.	85,37	5,84

Spectre I.R.

nujol	ν_{CO}	1760 (F)
CCl_4	"	1775 (F)
Kel F oil	"	1760 (F)

Spectre R.M.N.

CDCl_3 $\delta_{\text{CH}_2} = 3,83$ (s, 2H).

23 $R = \phi$

Rdt : 14%

F : 138°C

Analyse $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3$

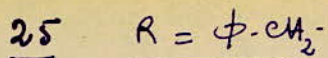
	% C	% H
calc.	80	5,45
tr.	79,71	5,49

Spectre I.R.

	ν_{CO}	ν_{CO}	ν_{OH}
nujol	1685	1705	2500-3300
CHCl_3	1690	1710	" "
Kel F oil	1680	1705	" "

Spectre R.M.N.

CDCl_3 $\delta_{\text{CH}_2} = 4,2$ (s, 2H).



Rdt : 46%

F : 127°C

analyse C₃₀H₂₆O₂

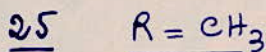
	% C	% H
calc.	86,12	6,22
tr.	85,67	6,33

Spectre I.R

mujol $\nu_{CO} = 1760$ (F)
 CHCl₃ " = 1755 (F)

Spectre R.M.N.

CDCl₃ $\delta_{CH_2} = 3$ (s, 2H)
 $\delta(C-(CH_2\phi)_2) = 2,9$ (s, 4H)



Rdt : 37%

F : 103°C

analyse C₁₈H₁₈O₂

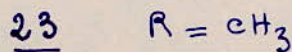
	% C	% H
calc.	81,20	6,76
tr.	81,28	6,75

Spectre I.R

mujol $\nu_{CO} = 1755$ (F)

Spectre R.M.N.

CDCl₃ $\delta_{CH_2} = 3$ (s, 2H) ; $\delta(C(CH_3)_2) = 1,3$ (s, 6H)
 CCl₄ $\delta_{CH_2} = 2,91$ (s, 2H) ; $\delta(C-CH_3)_2 = 1,23$ (s, 6H)



Rdt : 10%

Spectre IR (a)

mujol $\nu_{CO} = 1725$ (F)
 $\nu_{CO} = 1700$ (F)
 $\nu_{OH} = 2500-3300$

II. Réactivité des γ lactones 25 (R = ϕ ; ϕCH_2 ; C_6H_5)

1. Réduction de l' α diphenyl γ dibenzyl butyrolactone par LiAlH₄.

On chauffe $2 \cdot 10^{-3}$ mole de lactone avec 10^{-3} mole de LiAlH₄ dans 50 cm³ d'éther anhydre. L'hydruure peu soluble dans l'éther, ne se dissout pas totalement.

Le reflux est maintenu pendant 3h, puis l'excès d'hydruure restant en suspension est séparé par essorage sur verre fritté.

La phase étherée est alors acidifiée par HCl au 1/3 puis, après décaantation, l'éther est évaporé. On obtient ainsi un résidu solide qui est repris et recristallisé dans l'alcool.

Rdt : 60%

F: 150°C

analyse : C₂₀H₂₀O₂

	% C	% H
calc.	85,30	7,11
tr.	85,15	7,125

Specktre I.R.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$

$\nu_{\text{OH}} = 2800 - 3200$

Specktre R.M.N

$\text{C}_2\text{D}_5\text{Cl}_3$

$\delta_{\text{C}_2\text{H}_2-\text{OH}} = 4,4$ (s, 2H)

$\delta_{\text{C}_2\text{H}_2-\text{C}} = 2,65$ (s, 2H)

$\delta_{\text{OH}} = 2,42$ (s, 2H)

$\delta_{\text{C}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2} = 2,65$ (q, 4H)

2 - Action de HCl concentré

Un gramme de lactone 25 est chauffé à reflux dans 20 cm³ de HCl concentré pendant 1 h. On dissout le précipité obtenu dans l'éther. La solution ainsi obtenue est traitée au Na₂CO₃. La phase aqueuse acidifiée par HCl ne laisse apparaître aucun produit.

Après évaporation du solvant de la phase organique, on obtient un précipité, qui après recristallisation dans CCl₄ est identique au produit de départ 25.

3 - Action de KOH (20%)

Un gramme de lactone et 30 cm³ de KOH (20%) sont chauffés à reflux pendant plusieurs heures. Après dissolution dans le benzène, le produit est traité par Na₂CO₃.

La phase aqueuse après acidification ne donne aucun précipité.

Le benzène de la phase organique est alors chassé sous pression réduite et l'on obtient ainsi un produit qui, recristallisé dans le CCl₄ est semblable à la lactone 25.

La même réaction faite en présence de 30 cm³ de dioxane, nous conduit au même résultat.

III - Réaction de Friedel-Crafts avec le benzène et l'anhydride ²³

Dans un ballon à fond plat et à trois tubulures muni d'un réfrigérant ascendant, on place 0,01 mole d'anhydride diphenyl succinique et 0,06 mole de benzène anhydre. L'agitation se fait magnétiquement.

On ajoute alors 0,02 mole de $AlCl_3$ anhydre en une seule fois. Après le démarrage de la réaction, on chauffe au bain d'huile à 150° pendant 1 h 30. Le ballon est alors refroidi et $5 cm^3$ d'eau puis $2 cm^3$ de HCl concentré y sont ajoutés lentement. Le benzène en excès est chassé sous vide et l'huile résiduelle cristallisée. Le produit est alors lavé par une solution diluée d'acide puis à l'eau et, ensuite à chaud dans une solution de Na_2CO_3 .

L'acidification de la solution carbonatée ne donne aucun précipité.

Le solide est alors séché et recristallisé dans CCl_4 .

Rdt : 35%

F: $110^\circ C$

Spectre I.R.

(nujol)

$\nu_{CO} = 1700$

$\nu_{C-O} = 1710$

Spectre R.M.N

$CDCl_3$

$\delta_{CH_2} = 3,5$ (s, 2H)

apparition d'un massif dû aux protons des phényles.

$\delta_{massif} = 7,3-8$ (14H)

Conclusion

Au cours de ce travail consacré à l'étude de l'action du réactif de Fuzguand sur l'anhydride $\alpha\alpha$ diphenyl succinique, les résultats essentiels suivants ont été obtenus :

1 - Les magnésiens réagissent sur l'anhydride $\alpha\alpha$ diphenyl succinique en attaquant le carbonyle le moins encombré ; l'autre carbonyle n'est jamais touché - On obtient un acide δ cétonique et une δ butyrolactone.


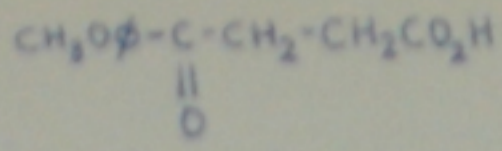
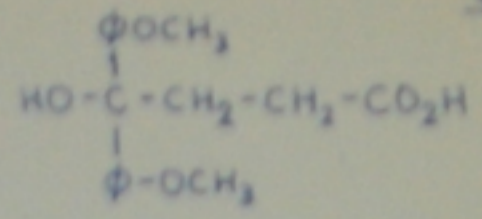
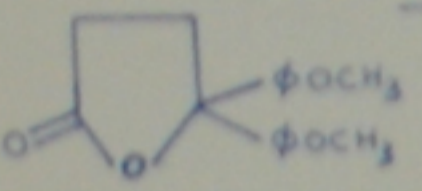
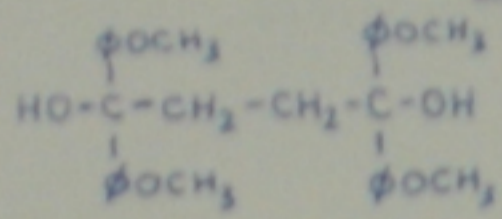

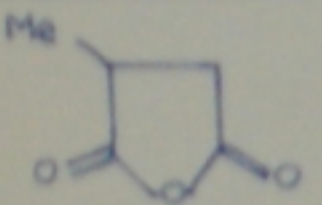
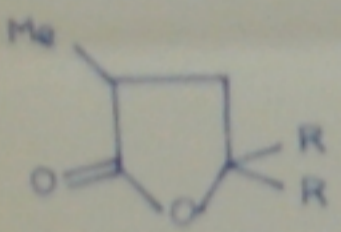
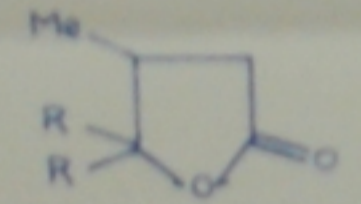
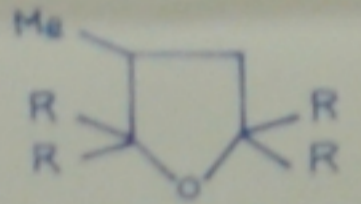
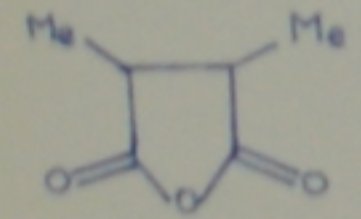
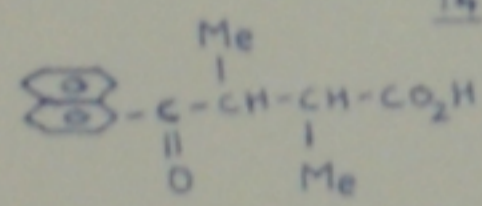
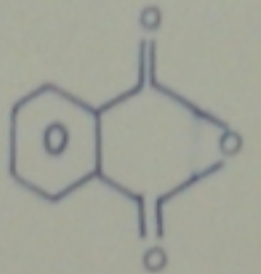
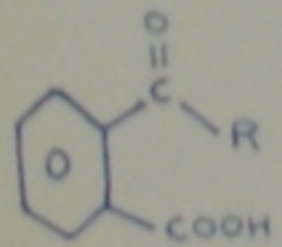
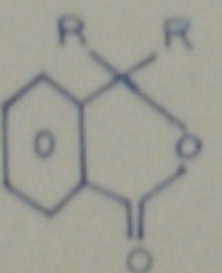
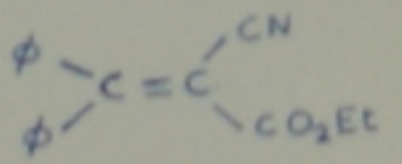
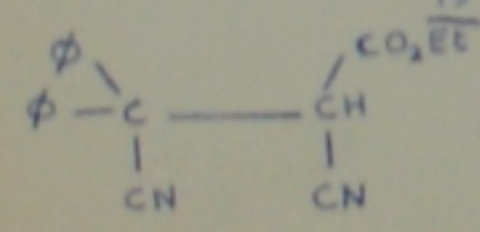
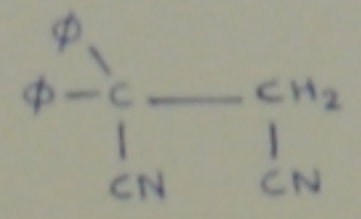
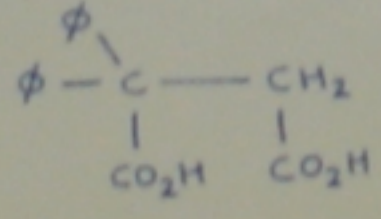
2 - La réduction des δ lactones par LiAlH_4 conduit par ouverture du cycle aux diols correspondants ; cependant, ces diols sont peu stables et semblent se cycliser facilement par catalyse acide.

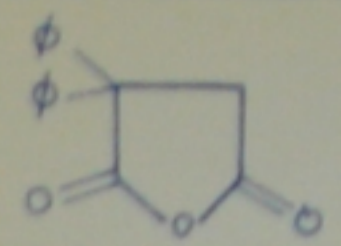
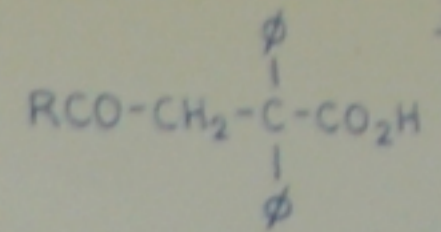
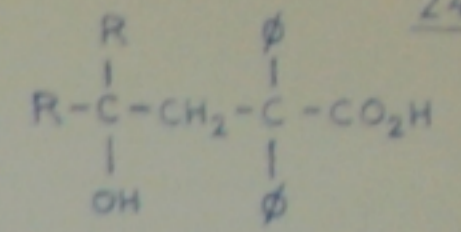
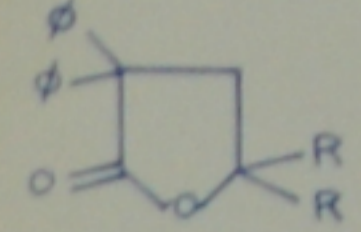
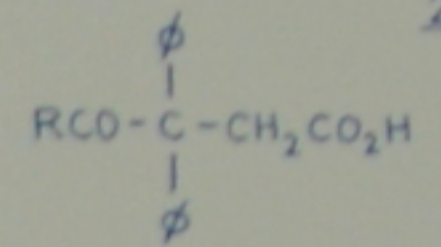
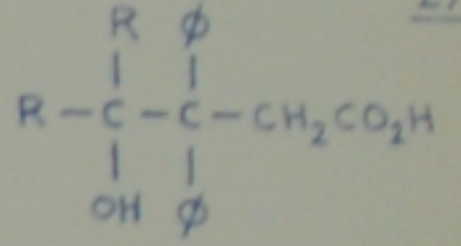
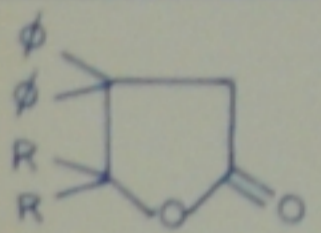
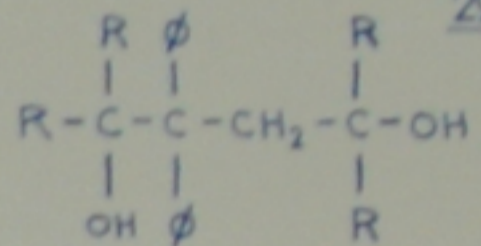
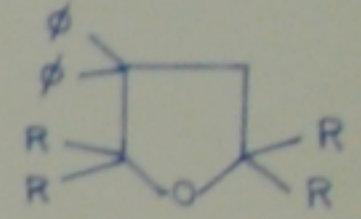
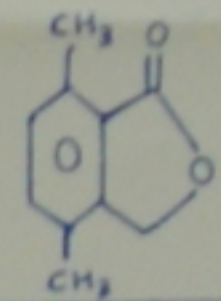
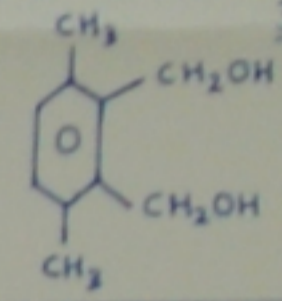
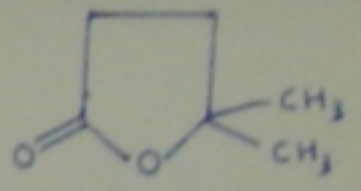
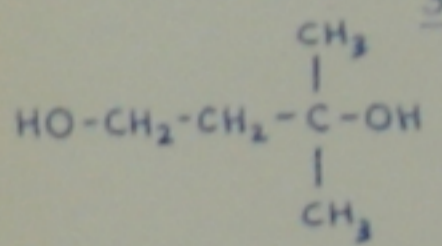
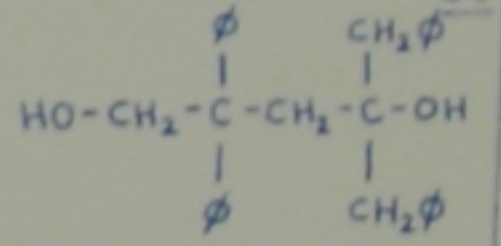
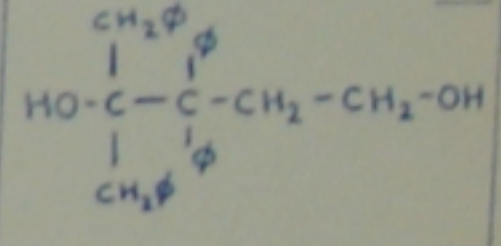
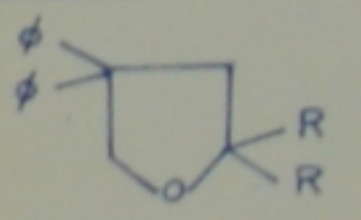
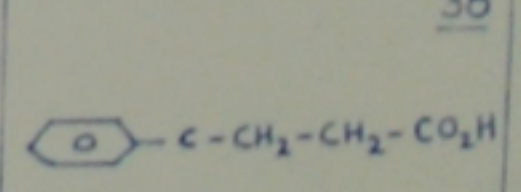
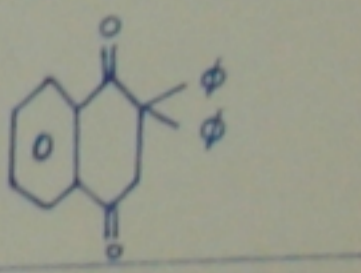
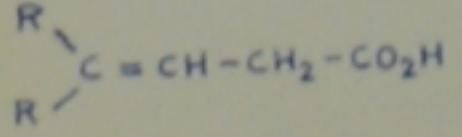
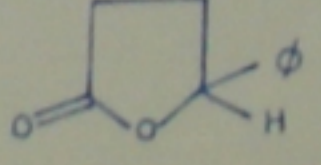
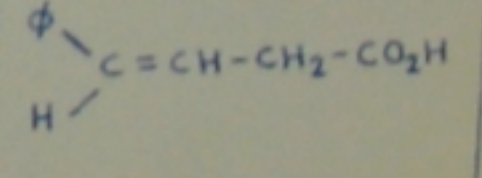
3 - Enfin, les δ lactones obtenues présentent entre autre une stabilité remarquable vis à vis des bases et des acides minéraux. (KOH , HCl) -

Références bibliographiques.

- ① F.G. Baddar et Janson S. El Aspal J. chem. Soc. 1954
431-3.
- ② F.G. Baddar et Jaupon et Miss Adiba Jbabashi, J. Chem
Soc 1955. 456-60.
- ③ F.G. Baddar J. Chem Soc 1957, 1630 à 1639.
- ④ Louis F. Fieser et W.H. Danolt J. Chem Soc 1941. 63 782 + 8.
- ⑤ Scholl et Donat Ber. 1931 - 64 - 318.
- ⑥ Simmons et Arand Ber 1909 - 42 - 3721.
- ⑦ P.R. Jones et S.L. Congdon J. Am. Soc. 81, 429 (1959).
- ⑧ Bauer Arch. Der Pharm. 1911. 249. 64. 6405.
- ⑨ Nexman et Weise J. Am. Chem. Soc. 1941 - 63 - 2109.
- ⑩ G. Wittig deo et Wiener Ber 1931 - 64 - 2405.
- ⑪ Bayer Schaffer et Rosenbach Der Pharm. 1929 -
267 - 571.
- ⑫ Kompa et Jbinti kka Ber 1909 - 42 - 838.
- ⑬ Kompa Ber 1908 - 41 - 1039.

- (14) Paul Karrer : traité de chimie organique Ed
Giffon Neuchâtel 1948 page 262-263 Dunod (Paris).
- (15) Victor Guignard : Précis de chimie organique :
Ed Masson et Cie 1958.
- (16) Y. Gourion Thèse de 3^{ème} cycle Rennes (1969).
- (17) A. Foucaud. Thèse Rennes 1960.
- (18) L.J. Bellamy. The IR spectra of complex
molecules Methuen, Londres 1962.
- (19) E. Buchta and G. Goez Ann. 597 - 123 (1955).
- (20) Roger Bartet, Jean Louis Pierre Gauthier Villars
Paris (1968) Enseignement de la chimie p. 358-361
- (21) Organic syntheses collective volume II Blatt p. 81
- (22) Fittig and Habendorff Ann. 1904 334, 119.
- (23) D.J. Cram et G.S. Hammond, chimie orga
nique Gauthier Villars (Paris). Les presses de
l'université (Quebec) 547, (1968) p. 611.
- (24) The chemistry of the carbonyl group. Edité
par Saul Patat. London (1966) p. 256.

	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>
	<u>4</u>		<u>5</u>		<u>6</u>
	<u>7</u>	$RCOCHMeCH_2CO_2H$	<u>8</u>	$RCOCH_2CHMeCO_2H$	<u>9</u>
	<u>10</u>		<u>11</u>		<u>12</u>
	<u>13</u>		<u>14</u>		<u>15</u>
	<u>16</u>		<u>17</u>		<u>18</u>
	<u>19</u>		<u>20</u>		<u>21</u>

	<u>22</u>		<u>23</u>		<u>24</u>
	<u>25</u>		<u>26</u>		<u>27</u>
	<u>28</u>		<u>29</u>		<u>30</u>
	<u>31</u>		<u>32</u>		<u>33</u>
	<u>34</u>		<u>35</u>		<u>36</u>
	<u>37</u>		<u>38</u>		<u>39</u>
	<u>40</u>		<u>41</u>		<u>42</u>

10

THE UNIVERSITY OF CHICAGO