

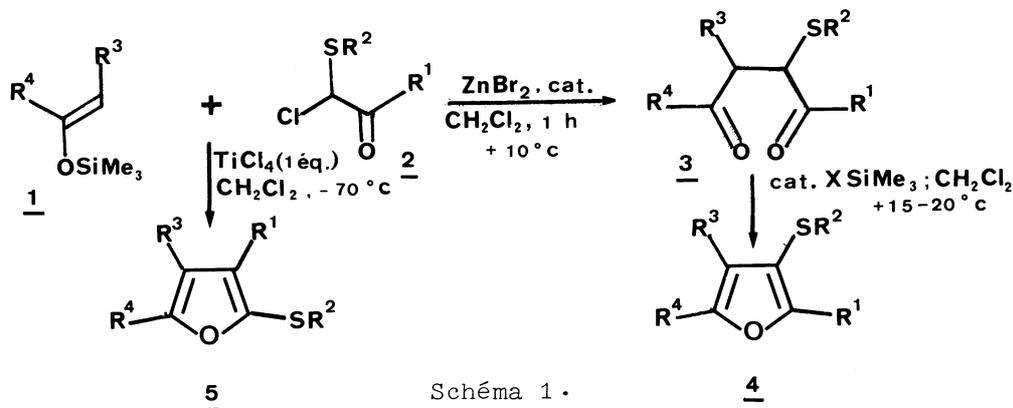
NOUVELLE SYNTHÈSE DE FURANNE

Lucette DUHAMEL* et Joël CHAUVIN

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et des Techniques de ROUEN, Unité Associée au CNRS n° 464 et I.R.C.O.F., 76130 MONT SAINT AIGNAN, France

The cyclization of α -thiosubstituted 1,4-diketones affords a convenient synthesis of a variety of 3-thiosubstituted furans with quantitative yields, and very mild experimental conditions (CH_2Cl_2 , 15 °C, Cat.: ISiMe_3 or BrSiMe_3 or $\text{ClSiMe}_3\text{-ZnBr}_2$). These methods were also applied to simple 1,4-diketones.

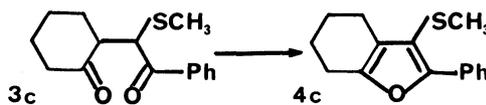
Nous avons montré récemment que l'alkylation des éthers d'énols 1 par les α -chloro α -alkylthio (ou arylthio) cétones 2, réalisée en présence de ZnBr_2 , conduisait aux dicétones-1,4 thiosubstituées 3 (Schéma 1).¹⁾



Si cette réaction est réalisée dans des conditions moins strictes (température plus élevée, temps de contact plus long), nous observons, en plus de la dicétone 3, la formation de furannes 4 thiosubstitués en 3,²⁾ avec des rendements pouvant atteindre 30%. Rappelons que des furannes 5, alkylthiosubstitués en 2, isomères de 4, sont obtenus par condensation des réactifs 1 et 2, en présence d'un équivalent de TiCl_4 (Schéma 1).³⁾ Nous avons vérifié que les furannes 4a et 5a présentaient des propriétés chromatographiques et spectrales différentes.

Ces observations nous ont incités à étudier l'action d'halogénures de triméthylsilyle comme catalyseurs de la transformation 3 \rightarrow 4 (Tableaux 1 et 2).

Tableau 1. Influence du catalyseur sur la cyclisation



Catalyseur	Conditions de réaction		(CPV) % <u>4c</u>	
	Temps/h	Temp/°C		
ZnBr ₂ , 10 ⁻² éq. a)	2	15	0	
ClSiMe ₃ , 1 éq. a)	2	15	traces	
ClSiMe ₃ , 10 ⁻¹ éq. a)	2	15	traces	
ClSiMe ₃ , 1 éq.; ZnBr ₂ , 10 ⁻² éq. a)	2	15	80	
ClSiMe ₃ , 10 ⁻¹ éq.; ZnBr ₂ , 10 ⁻² éq. a)	Méthode A	1	15	95
BrSiMe ₃ , 10 ⁻¹ éq. a)	Méthode B	0,5	15	100
ISiMe ₃ , 10 ⁻¹ éq. a)		0,5	15	100
CF ₃ SO ₂ SiMe ₃ , 10 ⁻¹ éq. a)		24	20	75
H ₂ SO ₄ ^{b)}		1	0	dégrad.
Amberlyte 15 a)	Méthode D	48	45	30
Et ₂ O/HCl c)		48	20	0

a) Solution 0,1 M de 3c dans CH₂Cl₂. b) 1 mmol de 3c dans 3 ml de H₂SO₄ 90% V/V⁴⁾. c) 1 mmol de 3c dans 3 ml de Et₂O/HCl.⁵⁾

Des résultats satisfaisants ont été obtenus avec le couple ClSiMe₃-ZnBr₂ (Méthode A), avec ISiMe₃ ou BrSiMe₃ (Méthode B); dans ce dernier cas, la cyclisation est pratiquement instantanée dans le dichlorométhane à 15-20 °C (Tableau 1). Enfin, nous avons montré que l'isolement de la dicétone 3 n'est pas indispensable; à partir des réactifs 1 et 2, l'adjonction successive de ZnBr₂, puis de BrSiMe₃, conduit aux furannes 4 avec d'excellents rendements (Méthode C).⁶⁾ Les termes préparés par ces trois méthodes sont rassemblés dans le tableau 2.

Nous avons appliqué la méthode B (BrSiMe₃) aux dicétones-1,4 non sulfurées 6a-d⁷⁾ et l'avons comparée à deux méthodes douces de la bibliographie : Amberlyte 15⁸⁾ (Méthode D)⁶⁾ et Et₂O/HCl.⁵⁾ Les résultats du tableau 3 montrent la supériorité de la méthode B. On remarque que la vitesse de cyclisation des dicétones est très accélérée lorsqu'on introduit un groupement en α et devient très rapide lorsqu'il s'agit d'un groupement thioorganique. La méthode⁵⁾ s'est révélée inefficace pour toutes les dicétones-1,4 du tableau 3.

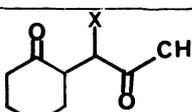
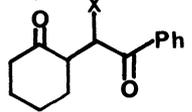
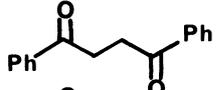
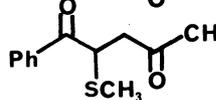
Le furanne 7a obtenu à partir de la dicétone 6a a été également préparé avec un rendement quantitatif par désulfuration des furannes 4a et 4b.¹⁾

Tableau 2 : Furannes 4

	R ¹	SR ²	R ³	R ⁴	IR $\frac{\nu_{C=C}}{cm^{-1}}$	RMN δ ppm (CDCl ₃)				Méthode a)	Rdt %
						R ¹	R ²	R ³	R ⁴		
<u>4a</u>	CH ₃	SCH ₃	-(CH ₂) ₄ ⁻		1635 1580	2,1 s	2,25 s	1,85 m 2,5 m		A B C	93 97 88
<u>4b</u>	CH ₃	SPh	-(CH ₂) ₄ ⁻		1630 1600	2,3 s	7,05 s	2,0 m 2,4 m		A	95
<u>4c</u>	Ph	SCH ₃	-(CH ₂) ₄ ⁻		1630 1600	8,0 m 7,35 m	2,2 s	1,75 m 2,5 m		A B C	97 97 90
<u>4d</u>	Ph	SCH ₃	-(CH ₂) ₅ ⁻		1630 1600	8,1 m 7,35 m	2,2 s	1,9 m 2,7 m		A	95
<u>4e</u>	Ph	SCH ₃	H	CH ₃	1610 1605	7,85 m 7,3 m	2,3 s	6,15 s	2,35 s	B	85
<u>4f</u>	Ph	SCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	1630 1600	8,1 m 7,35 m	2,2 s	2,0 s	1,2 t 2,6 q	A	90

a) A : ZnBr₂-ClSiMe₃, rendements par rapport à 3; ⁶⁾ B : BrSiMe₃, rendements par rapport à 3; ⁶⁾ C : ZnBr₂, puis BrSiMe₃, rendements par rapport à 2. ⁶⁾

Tableau 3 . Furannes 4 et 7 à partir des dicétones-1,4 3 et 6

Dicétones-1,4 <u>3</u> et <u>6</u>	Furannes <u>4</u> et <u>7</u>	Méthode B ^{a)}		Méthode D ^{a)}		
		Rdt % b)	h	Rdt % b)	h	
	X = H <u>6a</u>	<u>7a</u>	40	53	30	90
	X = CH ₃ <u>6b</u>	<u>7b</u>	55	4	50	4,5
	X = SCH ₃ <u>3a</u>	<u>4a</u>	100	0,5	30	48
	X = H <u>6c</u>	<u>7c</u>	80	4,5	0	80
	X = SCH ₃ <u>3c</u>	<u>4c</u>	100	0,5	30	48
	<u>6d</u>	<u>7d</u>	60	94	15	152
	<u>3e</u>	<u>4e</u>	85	3	10	72

a) Méthode B : BrSiMe₃, CH₂Cl₂, 20 °C; Méthode D : Amberlyte 15, CH₂Cl₂, 45 °C. ⁶⁾

b) Rendements évalués en CPV.

Signalons que l'utilisation de l'iodure de triméthylsilyl a été également indiquée récemment par H. Ishibashi et al. ⁹⁾ pour la condensation d'éthers d'énols silylés avec des acétals.

Références

- 1) L. Duhamel, J. Chauvin, et C. Goument, *Tetrahedron Lett.*, 24, 2095 (1983).
- 2) Des furannes 4 (R^3 et $R^4 = H$, alkyl ou aryl) ont été récemment obtenus par réactions d'acétyléniques avec les cétones 2; H. Sakurai, H. Sasaki, et A. Hosomi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 56, 3195 (1983).
- 3) R. Tanikaga, K. Miyashita, H. Sugihara, et A. Kaji, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1981, 1106.
- 4) L. Knorr, *Ber.*, 18, 299 (1885); C. Paal, *Ber.*, 18, 367 (1885).
- 5) R. Antonioletti, N. D'Auria, G. Piancatelli, et A. Scettri, *J.Chem.Soc., Perkin I*, 2398 (1981).
- 6) Méthode A : A 1 mmol de dicétone 3 dans 10 ml de dichlorométhane purifié par distillation et filtration sur alumine basique, on ajoute à 15-20 °C, 10^{-1} éq. de $ClSiMe_3$, dans 2 ml de dichlorométhane et 10^{-2} éq. de $ZnBr_2$. Après 2 h d'agitation sous azote, on filtre sur 2 g de $NaHCO_3$, lave le solide à l'éther et évapore. Le résidu est repris par 10 ml d'éther de pétrole, filtré sur 4 g de silice (Merck, Kieselgel 60, 230-400 mesh ASTM) et le solvant est évaporé.
Méthode B : On ajoute 10^{-2} éq. de $BrSiMe_3$, dans 2 ml de dichlorométhane à la place du chlorure de triméthylsilyle et de $ZnBr_2$, et opère comme en méthode A. Le mode opératoire a été utilisé avec $ISiMe_3$; le produit brut est souillé par des traces d'iode.
Méthode C : A 1 mmol de cétone chlorée 2 et 10^{-2} éq. de $ZnBr_2$ dans 5 ml de dichlorométhane, on ajoute, sous azote à 10 °C, 1 mmol d'éther silylé 1 dans 2 ml de dichlorométhane. Après 1 h à cette température (contrôle par CCM ou CPV), on ajoute 10^{-2} éq. de $BrSiMe_3$ dans 2 ml de dichlorométhane. Après 1 h d'agitation à 15-20 °C, on traite comme en méthode A.
Méthode D : Dans les mêmes concentrations que précédemment (solution 0,1 M de dicétone dans le dichlorométhane), on ajoute 3% en masse d'Amberlyte 15 et porte à reflux (45 °C). L'évolution est suivie par CCM et CPV. L'Amberlyte 15 a été utilisée pour la cyclisation de l'hexanedione-2,5. ⁸⁾
- 7) Les dicétones 6a et 6c déjà décrites ^{10, 11)} ont été préparées par désulfuration des dicétones 3a et 3c correspondantes. ¹⁾
Les dicétones 6b et 6d ont été obtenues respectivement selon ¹⁰⁾ et ¹²⁾
- 8) L.T. Scott, et J.O. Naples, *Synthesis*, 1973, 209.
- 9) H. Ishibashi, S. Akai, H.D. Choi, H. Nakagawa, et Y. Tamura, *Tetrahedron Lett.*, 24, 3877 (1983).
- 10) M. Miyasita, T. Yanami, et A. Yoshikoshi, *J.Am.Chem.Soc.*, 98, 4679 (1976); R.M. Jacobson, R.A. Raths, et J.H. Mc Donald III, *J.Org.Chem.*, 42, 2545 (1977).
- 11) H.E. Baumgarten, P.L. Greger, et C.E. Villars, *J.Am.Chem.Soc.*, 80, 6609 (1958).
- 12) S. Nimgirawath, E. Ritchie, et W.C. Taylor, *Aust.J.Chem.*, 29, 339 (1976).

(reçu le 4 Février 1985)