

168. Réactions de *Friedel et Crafts* de dérivés aromatiques sur les composés dioxo-1,4,2,3-non saturés. IV. Réactions des hydroxy-5- ou chloro-5-diméthyl-3,5- ou diméthyl-4,5-dihydro-2,5-furannones-2¹⁾

par Jean-Claude Canévet et Yves Graff

Laboratoire de Chimie Organique I, Faculté des Sciences, 2, rue de la Houssinière,
F-44072 Nantes Cédex (France)

(22. XI. 78)

Friedel-Crafts reactions of aromatic derivatives with 1,4-dicarbonyls 2,3-éthylenic compounds. Part IV.
Reactions of 5-hydroxy or 5-chloro 3,5-dimethyl or 4,5-dimethyl 2 (5 H) furanones

Summary

We studied the *Friedel-Crafts* reactions of 2-(5*H*)-furanones. In the presence of sulfuric acid and of an aromatic derivative, 5-hydroxy- or 5-chloro-5-methyl-2-(5*H*)-furanones with one methyl group either in the 3 position, or in the 4 position generally give the corresponding 5-aryl-2-(5*H*)-furanones, while with aluminium chloride, it is possible to obtain, when a reaction takes place, isomeric 1*H*-indenecarboxylic acids. However, in a particular case, an addition to the substrate's double bond is observed. The 3-aryl-5-hydroxy-tetrahydrofuran-2-one obtained is methylated in two ways and gives either a cyclic product, or a linear one. In two cases tautomerism between 1*H*-1-indenecarboxylic acid and 1*H*-3-indenecarboxylic has been shown by ¹H-NMR.

Introduction. - Les lactones sont actuellement l'objet de nombreux travaux [1], en particulier pour leur comportement dans les réactions de *Friedel-Crafts* [2]. Les dérivés aromatiques réagissent avec les acides oxo-4-butène-2-oïques en donnant des produits linéaires par addition sur la double liaison éthylénique [3], tandis qu'avec les substrats diméthylés sur cette double liaison, stables sous la forme hydroxy-5-dihydro-2,5-furannone-2, ils donnent dans un premier temps des aryl-5-dihydro-2,5-furannones-2 susceptibles de s'isomériser en acides 1*H*-indènecarboxyliques-1 [4]. Nous étudions ici des substrats avec un seul groupe méthyle sur la double liaison, dont la forme stable est aussi la forme cyclique, l'hydroxy-5-dihydro-2,5-furannone-2. La question est de connaître le site de la réaction.

Nous avons opposé les substrats 1 à 6 (*cf. Tabl.*) au *m*-diméthoxybenzène et à l'anisole en utilisant l'acide sulfurique ou le chlorure d'aluminium comme catalyseurs.

¹⁾ Communications I, II et III voir [19] [4] et [3].

Tableau. *Substrats utilisés, aryl-5-dihydro-2,5-furannones-2 et acides indéniques préparés*

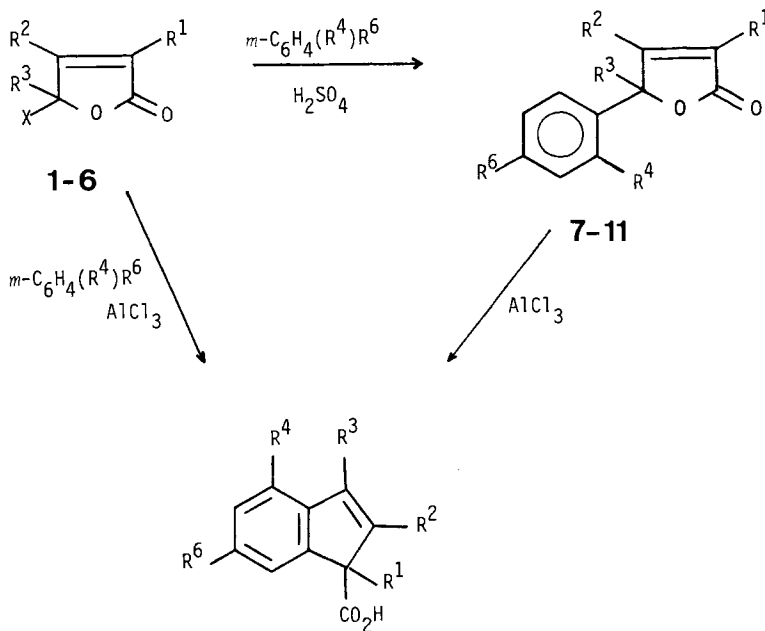
Substituants des substrats 1-6			Arylfurannone obtenue en présence de H ₂ SO ₄	Acide indénique obtenu en présence de AlCl ₃
R ¹ , R ² , R ³	X	Dérivé aromatique		
R ¹ = CH ₃ R ² = H R ³ = CH ₃	OH 1 Cl 2	<i>m</i> -diméthoxybenzène	7 (32%)	b)
		anisole	8 (18%) + 9 (11%) ^{a)}	
		<i>m</i> -diméthoxybenzène	7 (32%)	
		anisole	8 (27%) + 9 (17%) ^{a)}	
R ¹ = H R ² = CH ₃ R ³ = CH ₃	OH 3 Cl 4	<i>m</i> -diméthoxybenzène	10 (27%)	
		anisole		
		<i>m</i> -diméthoxybenzène	10 (48%)	16 (32%)
		anisole	11 (52%)	18 (49%)
R ¹ = CH ₃ R ² = H R ³ = H	OH 5 Cl 6	anisole	c)	
		<i>m</i> -diméthoxybenzène		
		anisole		
		<i>m</i> -diméthoxybenzène		

a) 8 = Isomère *para*; 9 = isomère *ortho*.

b) Cas particulier où l'on obtient l'hydroxylactone 13.

c) Le produit attendu *para*-substitué 12 ne se forme pas et a été synthétisé de manière univoque par une autre voie.

Schéma 1



Réactions en présence d'acide sulfurique. - L'hydroxylactone **1** ainsi que la lactone chlorée **2** réagissent avec le *m*-diméthoxybenzène en présence d'acide sulfurique pour donner l'aryl-5-dihydro-2,5-furannone-2 **7**, tandis que dans des conditions identiques, ils réagissent avec l'anisole en donnant un mélange des isomères *para* (**8**) et *ortho* (**9**) que nous avons séparés. Dans les conditions de la réaction il n'y a pas d'isomérisation réciproque des isomères *ortho* et *para*. La réaction serait donc sous contrôle cinétique.

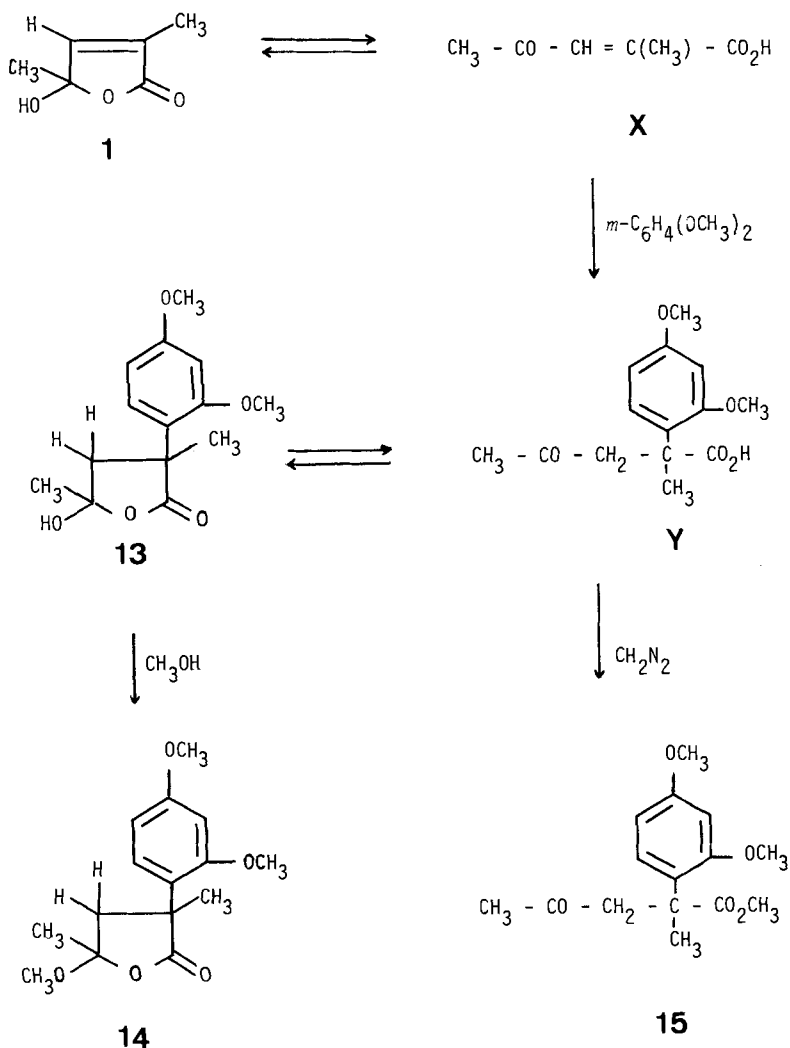
L'hydroxylactone **3** et la lactone chlorée **4** donnent avec le *m*-diméthoxybenzène l'aryl-furannone **10**. Par contre, **3** ne réagit pas avec l'anisole et **4** donne uniquement le produit **11** *para*-substitué. Cette différence avec les substrats **1** et **2** peut être attribuée en partie à l'empêchement stérique provoqué par le groupe méthyle en position 4. Avec **5** et **6** aucun produit n'est isolé et le composé **12** (attendu lors de l'action de l'anisole sur la hydroxylactone **5**) a été préparé d'une autre façon afin de l'isomériser.

Les spectres IR. des aryl-5-dihydro-2,5-furannones-2 **7-12** possèdent une bande carbonyle vers 1740 cm^{-1} et les spectres RMN. sont conformes aux structures attribuées, en particulier par la présence du couplage (*ca.* 1,5 Hz) entre l'atome d'hydrogène et le groupe méthyle portés par les atomes de carbone sp^2 .

Réactions en présence de chlorure d'aluminium. - L'hydroxylactone **1**, en présence de chlorure d'aluminium, ne réagit pas avec l'anisole, mais réagit avec le *m*-diméthoxybenzène, en donnant **13**, produit d'addition d'une molécule de dérivé aromatique. Le spectre IR. (CCl_4) comporte une bande fine à 3595 cm^{-1} et une bande intense à 1780 cm^{-1} suggérant la présence d'un groupe hydroxyle et du cycle lactonique. L'addition sur la double liaison éthylénique a pu avoir lieu soit en β , soit en α du groupe carbonyle. Le spectre RMN. du composé **13** possède deux singulets à 1,93 et 1,85 ppm correspondant aux deux groupes méthyle et un massif non résolu à 2,87 ppm dû à deux autres protons ce qui semblerait montrer que l'addition a eu lieu en α du carbonyle. Par action du méthanol en milieu acide, **13** donne l'hémiacétal acylé **14**, et le massif précédemment non résolu est devenu un système *AB* très net avec un couplage de 13,2 Hz, conforme aux données de [5].

Le produit **13** est donc la (diméthoxy-2,4-phényl)-3-hydroxy-5-diméthyl-3,5-tétrahydrofurannone-2. N'ayant obtenu qu'un seul isomère, nous ne pouvons donner la position relative des substituants par rapport au plan du cycle tétrahydrofurannique. Cette addition peut s'expliquer selon le Schéma 2 par le passage de l'hydroxylactone **1** à la forme cétoacide **X**, l'addition ayant lieu en α de la fonction acide, conformément à ce que nous avons précédemment observé [3]. Le produit **Y** obtenu se cycliserait ensuite par addition de la fonction acide à la fonction cétonique. Ceci semble confirmé par le fait que le spectre IR. du composé **13** possède une bande de très faible intensité à 1710 cm^{-1} qui pourrait provenir de la forme cétoacide **Y** dont nous avons préparé l'ester **15** par action du diazométhane sur le composé **13**. Avant l'estérification, il y a donc eu passage de la forme cyclique à la forme ouverte. L'obtention d'éthers cycliques par action du méthanol en milieu acide et d'esters linéaires par action du diazométhane a déjà été signalée pour d'autres lactols [6-8].

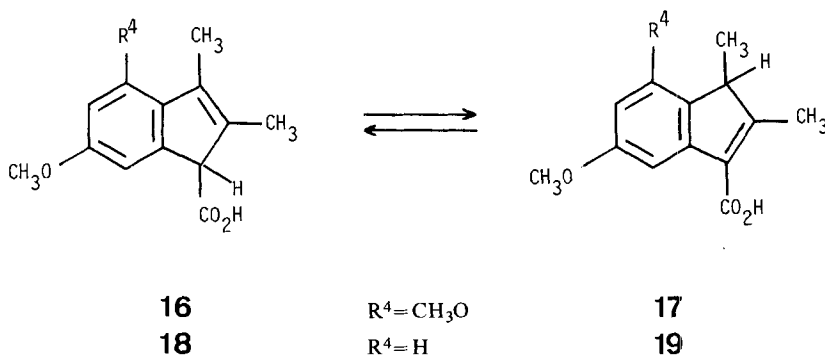
Schéma 2



Dans les conditions habituelles, **3**, **5** et **6** ne donnent aucun produit identifiable par action de l'anisole ou du *m*-diméthoxybenzène. Par contre la lactone chlorée **4** donne avec le *m*-diméthoxybenzène et l'anisole les acides indéniques **16** resp. **18** aussi obtenus par isomérisation des lactones **10** et **11**. Les spectres RMN. de **16** et **18** pris dans l'acétone deutériée correspondent aux structures proposées. Par contre, dans la pyridine deutériée, on observe l'apparition des tautomères, les acides *1H*-indénecarboxyliques-3, et un équilibre s'établit d'une part entre les composés **16** et **17**, d'autre part entre les composés **18** et **19** (Schéma 3) avec des constantes

d'équilibre respectives de 7,3 et 1,6. La pyridine deutériée joue à la fois le rôle de solvant et de catalyseur favorisant la migration de la liaison π . Les indènes possédant un proton en position 1 sont susceptibles de donner lieu à cette transposition [9-11] que nous avons aussi effectuée sur l'acétyl-2-diméthyl-3,5-phényl-1-indène [12].

Schéma 3



Les lactones **8**, **9** et **12** ne s'isomérisent pas en acides indéniques. Les indènes, tout comme les dihydro-2,5-furannones-2 sont susceptibles de se polymériser [1] [13]; dans certains cas la prépondérance de ces réactions secondaires empêcherait l'obtention d'acides indéniques.

Matières premières. - Les substrats **1**, **2**, **4** ont été synthétisés selon *Scheffold & Dubs* [14], et l'hydroxylactone **3** selon *Wild* [15]. Pour la synthèse de l'hydroxylactone **5**, nous nous sommes inspirés de la méthode décrite par *Schreiber & Wermuth* [16] pour un composé similaire. La lactone chlorée **6** a été obtenue par action du chlorure de thionyle sur l'hydroxylactone **5** et la lactone **12** par déshydratation de l'acide (méthoxy-4 phényl)-4 méthyl-2-oxo-4-butanoïque, puis migration de la liaison π de la dihydro-2,3-furannone-2.

Conclusion. - En présence d'acide sulfurique et d'un dérivé aromatique, les hydroxy-5- ou chloro-5-méthyl-5-dihydro-2,5-furannones-2 possédant un groupe méthyle en position 3 ou en position 4 donnent les aryl-5-dihydro-2,5-furannones-2 correspondantes. Par contre, en présence de chlorure d'aluminium, il est parfois possible d'obtenir directement les acides 1*H*-indèncarboxyliques-1 sans isoler les aryl-5-dihydro-2,5-furannones-2 intermédiaires. Toutefois, dans ce cas particulier, une addition sur la double liaison éthylénique est observée. Nous poursuivons nos travaux avec des hydroxy-5- et chloro-5-dihydro-2,5-furannones-2 portant d'autres substituants en position 3 ou 4 afin d'essayer d'expliquer les variations dans leur comportement.

Partie expérimentale

Généralités. - Les spectres IR. (cm^{-1}) ont été enregistrés sur un appareil *Beckman* IR 18 A, l'échantillon étant dispersé dans KBr, sauf indication contraire; les spectres RMN. (δ ppm/TMS=0; constantes de couplage J en Hz) ont été effectués à l'aide des appareils *Varian* A-60 ou XL-100. Les abréviations utilisées sont les suivantes: s =singulet; d =doublet; t =triplet; qa =quadruplet; qi =quintuplet; m =multiplet. Les points de fusion instantanée ont été déterminés au banc de *Kofler*. Les microanalyses sont conformes aux formules proposées à 0,22% au plus, excepté pour les composés **11** et **12**.

Hydroxy-5-méthyl-3-dihydro-2,5-furannone-2 (5). Une solution de 3,65 g de diéthylamine anhydre dans 8 ml d'alcool absolu est ajoutée par petites fractions, en agitant et en refroidissant au bain de glace, à un mélange de 58 g (0,5 mol) de pyruvate d'éthyle et de 34,4 g (0,78 mol) d'éthanal. Le ballon est ensuite bouché et maintenu 20 h à 50°. On y ajoute alors 150 ml d'éther. Cette solution est traitée successivement par 40 ml de HCl 3N, puis 20 ml d'une solution de NaHCO_3 à 10%, enfin lavée 2 fois à l'eau distillée. La solution étherée est séchée (Na_2SO_4), l'éther est chassé et le résidu distillé sous vide donnant 20 g (25%) d'hydroxy-2-méthyl-2-oxo-4-butanoate d'éthyle et directement utilisés pour la réaction suivante. Eb. 70-75°/1,5 Torr.

9,6 g du produit ainsi préparé sont portés 3 h à reflux dans un mélange de 45 ml d'acide acétique et 1,5 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après évaporation des solvants, le résidu est distillé sous vide, donnant 3,2 g de **5** (47%) cristallisé dans l'éther pour être analysé. Eb. 90°/0,1 Torr. F. 68°. ([17]: 68-71°). - IR.: 3300 (O-H), 1735 (C=O), 1670 (C=C). - ^1H -RMN. ($\text{DMSO } d_6$): 1,86 (t , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 6,07 (qi , H-C(5)); 7,05 (qi , $J = 1,5$, H-C(4)). - Analyse: $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$.

Chloro-5-méthyl-3-dihydro-2,5-furannone-2 (6). 6,5 g (57 mmol) de l'hydroxylactone **5** sont ajoutés à 50 ml de chlorure de thionyle. Le mélange est porté 45 min. à reflux, puis 2 h à 40-50°. Après évaporation de l'excès de chlorure de thionyle, le résidu est distillé sous vide donnant 4,9 g (65%) de **6**, liquide incolore. Eb. 26-30°/0,2 Torr. - IR. (CCl_4): 1795 (C=O) et 1665 (C=C). - ^1H -RMN. (CCl_4): 1,98 (t , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 6,62 (qi , H-C(5)); 7,2 (qi , $J = 1,5$, H-C(4)). - Analyse: $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClO}_2$.

Mode opératoire des réactions effectuées en présence d'acide sulfurique. L'hydroxylactone **5** ou la lactone chlorée **6** (15 mmol) sont mélangés au composé aromatique (50 mmol) dans un erlenmeyer surmonté d'un tube à CaCl_2 . La solution est refroidie dans la glace et 2 ml d'acide sulfurique concentré sont ajoutés goutte à goutte en agitant. Le bain glacé est ensuite enlevé et la solution revient à température ambiante; l'agitation est maintenue 18 h, après quoi, de l'eau et de l'éther sont ajoutés au mélange qui est décanté. La couche organique est traitée 2 fois par de l'eau, séchée (Na_2SO_4) et évaporée. L'anisole peut être éliminé sous vide au bain-marie, tandis que l'élimination du *m*-diméthoxybenzène nécessite un entraînement à la vapeur.

(Diméthoxy-2,4 phényl)-5 diméthyl-3,5-dihydro-2,5-furannone-2 7. Rdt. 32% à partir de **1** ou **2**. F. 73°. - IR.: 1750 (C=O). - ^1H -RMN. (CDCl_3): 1,72 (s , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,84 (d , $J = 1,6$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 3,77 et 3,87 (s , 2 CH_3O); 6,34-7,5 (m , H arom.); 7,68 (qa , $J = 1,6$, H-C(4)). - Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Le mélange de **8** et **9** est distillé sous vide, puis chromatographié sur gel de silice désactivé par 12% d'eau (élution par CCl_4 /éther de 95:5 à 75:25). Chacun d'eux est ensuite cristallisé dans l'hexane. Le substrat **1** donne 18% de **8** et 11% de **9**, tandis que **2** donne 27% de **8** et 17% de **9**.

(Méthoxy-4 phényl)-5-diméthyl-3,5 dihydro-2,5-furannone-2 8. F. 64°. - IR.: 1735 (C=O). - ^1H -RMN. (CCl_4): 1,68 (s , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,84 (d , $J = 1,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 3,73 (s , CH_3O); 6,67-7,34 (m , H arom.); le proton en position 4 est en partie masqué par les protons aromatiques à environ 7,16. - Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

(Méthoxy-2 phényl)-5-diméthyl-3,5 dihydro-2,5-furannone-2 9. F. 80°. - IR.: 1740 (C=O). - ^1H -RMN. (CCl_4): 1,71 (s , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,80 (d , $J = 1,6$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 7,63 (qa , $J = 1,6$, H-C(4)); 3,93 (s , CH_3O); 6,87-7,63 (m , H arom.). - Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

(Diméthoxy-2,4-phényl)-5-diméthyl-4,5-dihydro-2,5-furannone-1 (10). Rdt. 27% et 48% respectivement à partir de **3** et **4**. Eb. 200°/0,2 Torr. - IR. (CCl_4): 1760 (C=O). - ^1H -RMN. (CCl_4): 1,75 (s , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,81 (d , $J = 1,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 3,70 (s , CH_3O); 5,69 (m , H-C(3)); 6,72 à 7,48 (m , H arom.). - Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

(*Méthoxy-4-phényl*)-5-diméthyl-4,5-dihydro-2,5-furannone-2 (**11**). Rdt. 52% calculé de **4**. Eb. 150°/0,1 Torr. - IR. (CCl₄): 1760 (C=O). - ¹H-RMN. (CCl₄): 1,73 (s, H₃C-C(5)); 1,82 (d, J=1,5, H₃C-C(4)); 3,70 (s, CH₃O); 5,69 (m, H-C(3)); 6,72 à 7,48 (m, H arom.).

C₁₃H₁₄O₃ (218) Calc. C 71,54 H 6,47% Tr. C 71,31 H 6,10%

(*Diméthoxy-2,4-phényl*)-3-hydroxy-5-diméthyl-3,5-tétrahydrofurannone-2 (**13**). 2 g (15 mmol) d'hydroxy-5-diméthyl-3,5-dihydro-2,5-furannone-2 **1** sont dissous dans un mélange de 50 ml de CH₂Cl₂ et 7 g (50 mmol) de *m*-diméthoxybenzène. 8 g (60 mmol) de AlCl₃ sont ajoutés par petites portions et le tout est porté 15 h à reflux. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé en agitant dans de l'acide chlorhydrique concentré glacé. La couche organique est traitée 2 fois par de l'eau, puis extraite par une solution de Na₂CO₃. L'acidification de cette solution donne **13** qui est cristallisé dans un mélange acide acétique/eau (30% v/v), 2,6 g (63%). F. 134°. - IR. (KBr): 3200 (OH), 1725 (C=O); (CCl₄): 3595 (OH), 1780 (C=O). - ¹H-RMN. (pyridine deutériée): 1,85 et 1,93 (s, H₃C-C(3) et H₃C-C(5)); 2,87 (massif non résolu, 2H-C(4)); 3,74 et 3,77 (s, 2CH₃O); 6,60-7,43 (m, H arom.); 9,00 (s, OH). - Analyse: C₁₄H₁₈O₅.

(*Diméthoxy-2,4-phényl*)-3-méthoxy-5-diméthyl-3,5-tétrahydrofurannone-2 (**14**). 1,1 g de **13** sont dissous dans 15 ml de méthanol et 1 ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange est porté 3 h à reflux et versé dans 150 ml d'eau glacée. Le composé **14** précipite; il est filtré, traité par une solution de Na₂CO₃, puis filtré à nouveau et cristallisé dans l'éther de pétrole (27%). F. 130°. - IR.: 1765 (C=O). - ¹H-RMN. (CDCl₃): 1,61 et 1,71 (s, H₃C-C(3) et H₃C-C(5)); 3,75 et 3,77 (s, CH₃O-C(2) et CH₃O-C(4)); 3,40 (s, CH₃O-C(5)); 2,17 et 2,54 (d, J=13,4, 2H-C(4)); 6,40-7,25 (m, H arom.). - Analyse: C₁₅H₂₀O₅.

(*Diméthoxy-2,4-phényl*)-2-méthyl-2-oxo-4-pentanoate de méthyle (**15**). On ajoute une solution étherée de diazométhane à 1 g de **13** dissous dans 30 ml de méthanol. La présence d'un excès de diazométhane est vérifiée par le test à l'acide acétique glacial. Le méthanol et l'ester sont évaporés sous vide. L'huile obtenue est distillée, 600 mg (57%), Eb. 150°/0,05 Torr. - IR.: 1730, 1720, 1710 (C=O). - ¹H-RMN. (CCl₄): 1,75 et 1,59 (s, H₃C-C(3) et H₃C-C(5)); 2,82 et 3,15 (d, J=14, 2H-C(3)); 3,53 (s, H₃C-O-CO); 3,70 (s, H₃CO-C(2) et CH₃O-C(4)); 6,28 à 7,16 (m, H arom.). - Analyse: C₁₅H₂₀O₅.

Acide diméthoxy-4,6-diméthyl-2,3-*IH*-indènecarboxylique-1 (**16**). On ajoute 2,2 g (15 mmol) de chloro-5-diméthyl-4,5-dihydro-2,5-furannone-2 **4** à un mélange de 50 ml de CH₂Cl₂ et 6,9 g (50 mmol) de *m*-diméthoxybenzène. 8 g (60 mmol) de AlCl₃ sont introduits par petites portions. Le tout est porté 15 h à reflux et laissé 4 jours à température ambiante. Après refroidissement, la solution est versée dans de l'acide chlorhydrique concentré glacé, lavée 2 fois par de l'eau, puis extraite par une solution de Na₂CO₃. L'acidification immédiate de la couche aqueuse, nécessaire pour éviter tout risque de transposition, donne un précipité qui est cristallisé dans le benzène (32%). F. 185°. - IR.: 1690 (C=O). - ¹H-RMN. (CD₃COCD₃): 1,96 et 2,16 (s, H₃C-C(2) et H₃C-C(3)); 3,78 et 3,82 (s, CH₃O-C(4) et CH₃O-C(3)); 4,08 (s, H-C(1)); 6,48 et 6,75 (m, H arom.). - ¹H-RMN. (pyridine deutériée): indène **16**: 2,14 et 2,28 (s, H₃C-C(2) et H₃C-C(3)); 3,70 (s, CH₃O-C(4) et CH₃O-C(6)); 7,57 et 7,17 (s, H arom.); indène **17**: 1,41 (d, J=7,4, H₃C-C(1)); 2,52 (s, H₃C-C(2)); 3,47 (qa, J=7,4, H-C(1)); 3,76 et 3,80 (s, CH₃O-C(5) et CH₃O-C(7)); 6,55 et 7,81 (d, J=2, H arom.). Le spectre dans la pyridine deutériée a été enregistré 15 min., puis 24 h après la mise en solution sans qu'une différence soit décelable. La solution contient environ 12% de **16** et 88% de **17**. - Analyse: C₁₄H₁₆O₄.

Acide méthoxy-6-diméthyl-2,3-*IH*-indènecarboxylique-1 (**18**). A partir de la chloro-5-diméthyl-4,5-dihydro-2,5-furannone-2 (**5**) et de l'anisole, selon le mode opératoire utilisé pour la synthèse de l'indène **16**, on obtient **18** cristallisé dans l'éther de pétrole (49%). F. 152°. - IR.: 1695 (C=O). - ¹H-RMN. (CD₃COCD₃): 2,01 (s, H₃C-C(2) et H₃C-C(3)); 3,77 (s, CH₃O-C(6)); 4,13 (s, H-C(1)); 6,71 à 7,21 (m, H arom.). - ¹H-RMN. (pyridine deutériée): **18**: 1,97 et 2,16 (s, H₃C-C(2) et H₃C-C(3)); 3,77 (s, CH₃O-C(6)); 4,43 (s, H-C(1)); **19**: 1,26 (d, J=7, H₃C-C(1)); 2,49 (s, H₃C-C(2)); 3,29 (qa, H-C(3)); 3,69 (s, CH₃O-C(5)). Le spectre ¹H-RMN. pris dans la pyridine deutériée a été enregistré 3 h après la mise en solution. Celle-ci contient alors 38,5% de **18** et 62,5% de **19**. - Analyse: C₁₃H₁₄O₃.

Isomérisation des lactones **10** et **11**. A la solution de 2,2 g (10 mmol) de lactone **10** dans 50 ml de CH₂Cl₂, sont ajoutés 2,7 g (20 mmol) de AlCl₃, puis on porte 5 h à reflux. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans de l'acide chlorhydrique concentré glacé et la couche organique lavée 2 fois par de l'eau, puis extraite par une solution de Na₂CO₃. L'acidification de la couche aqueuse donne un solide blanc qui est cristallisé dans l'éther de pétrole: 0,9 g (41%) d'indène **16**.

La même manipulation est effectuée avec 1,7 g (6,8 mmol) de lactone **11**, 1,7 g (12,7 mmol) de AlCl_3 et 30 ml de CH_2Cl_2 . L'acide **18** obtenu par acidification de la couche carbonatée est cristallisé dans le benzène: 0,4 g (24%).

Les spectres IR. et les points de fusion sont identiques à ceux des produits synthétisés directement à partir de la lactone chlorée et des composés aromatiques.

(Méthoxy-4-phényl)-5-méthyl-3-dihydro-2,5-furannone-2 (**12**). L'acide (méthoxy-4-phényl)-4-méthyl-2-oxo-4-butanoinique nécessaire pour effectuer cette synthèse est préparé selon *Baddar et al.* [18]. On dissout 30 g de cet acide (0,135 ml) dans 100 ml d'anhydride acétique et chauffe la solution 40 min. à reflux. L'excès d'anhydride et l'acide formé sont évaporés au rotavapor et 5 ml de triéthylamine sont ajoutés au résidu. Le mélange est maintenu 2 h à 90°. L'amine est évaporée et la lactone **12** est distillée sous vide, 22 g (80%) d'un liquide jaune, Eb. 135°/0,01 Torr. - IR. (CCl_4): 1750 (C=O), 1680 (C=C). - $^1\text{H-RMN}$. (CCl_4): 1,87 (t, $J=1,7$, $\text{H}_3\text{C-C}(3)$); 3,65 (s, CH_3O); 5,70 (qi, H-C(5)); 6,68 à 7,30 (m, H arom. et H-C(4)).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204) Calc. C 70,57 H 5,92% Tr. C 70,30 H 5,88%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. S. Rao, Chem. Rev. 76, 625 (1976).
- [2] D. Plusquellec, M. Kerfanto & F. Venien, Bull. Soc. chim. France 1977, 553.
- [3] J. C. Canévet & Y. Graff, Bull. Soc. chim. France, Partie II, 1978, 278.
- [4] J. C. Canévet & Y. Graff, Tetrahedron 34, 1935 (1978).
- [5] M. Klaren de Wit, D. J. Frost & J. P. Ward, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 90, 1207 (1971).
- [6] G. Rio & J. C. Hardy, Bull. Soc. chim. France 1970, 3572.
- [7] C. Gourmelon & Y. Graff, Bull. Soc. chim. France 1971, 4032.
- [8] C. Gourmelon & Y. Graff, Bull. Soc. chim. France 1973, 2368.
- [9] E. C. Friedrich & D. B. Taggart, J. org. Chemistry 40, 720 (1975).
- [10] L. Meurling, Chem. Scripta 7, 90 (1975).
- [11] P. Ahlberg & F. Ladhar, Chem. Scripta 3, 31 (1973).
- [12] J. P. Vecchionacci, J. C. Canévet & Y. Graff, Bull. Soc. chim. France 1974, 1683.
- [13] J. Claus & E. Maréchal, Bull. Soc. chim. France 1976, 1211.
- [14] R. Scheffold & P. Dubs, Helv. 50, 798 (1967).
- [15] J. Wild, Thèse n° 3492, Zürich 1963.
- [16] J. Schreiber & C. G. Wermuth, Bull. Soc. chim. France 1965, 2242.
- [17] G. Pattenden & B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. C, 1968, 1984.
- [18] F. G. Baddar, H. A. Fahim & A. M. Fleifel, J. chem. Soc. 1955, 3302.
- [19] J. C. Canévet & Y. Graff, Bull. Soc. chim. France 1972, 629.