

Toni El-Hajj, Jean-Claude Martin et Gérard Descotes\*

ERA CNRS No. 689, Université de Lyon I, Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon,  
BP 2002, 69603 Villeurbanne Cedex, France  
Reçu le 12 Décembre 1981

La condensation d'hydroxyméthyl-5 furfural ou d'aldéhydes furanniques dérivés avec des composés carbonylés ou sulfonés éthyléniques permet l'obtention de dérivés de la butanedione-1,4 dont la cyclisation conduit à des di- et terfurannes substitués ou non.

*J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 233 (1983).

Un regain d'intérêt pour la chimie des furannes et de leurs dérivés s'est manifesté au cours des dernières années en raison de la facilité d'accès au furfural (**1**) et à l'hydroxyméthyl-5 furfural (**2**) à partir de produits d'origine végétale (1). L'hydroxyméthyl-5 furfural est obtenu par dégradation acide des hexoses selon des procédés continus (2,3) ou discontinus (4,5). Une méthode récente utilisant des résines échangeuses d'ions comme agent acide permet d'obtenir l'hydroxyméthyl-5 furfural à partir d'hexoses (6) ou de leurs polymères (7).

L'hydroxyméthyl-5 furfural (**2**) est oxydé en furanne dicarboxaldéhyde-2,5 (**3**) en présence de manganate de baryum (8) avec un rendement de 93%.

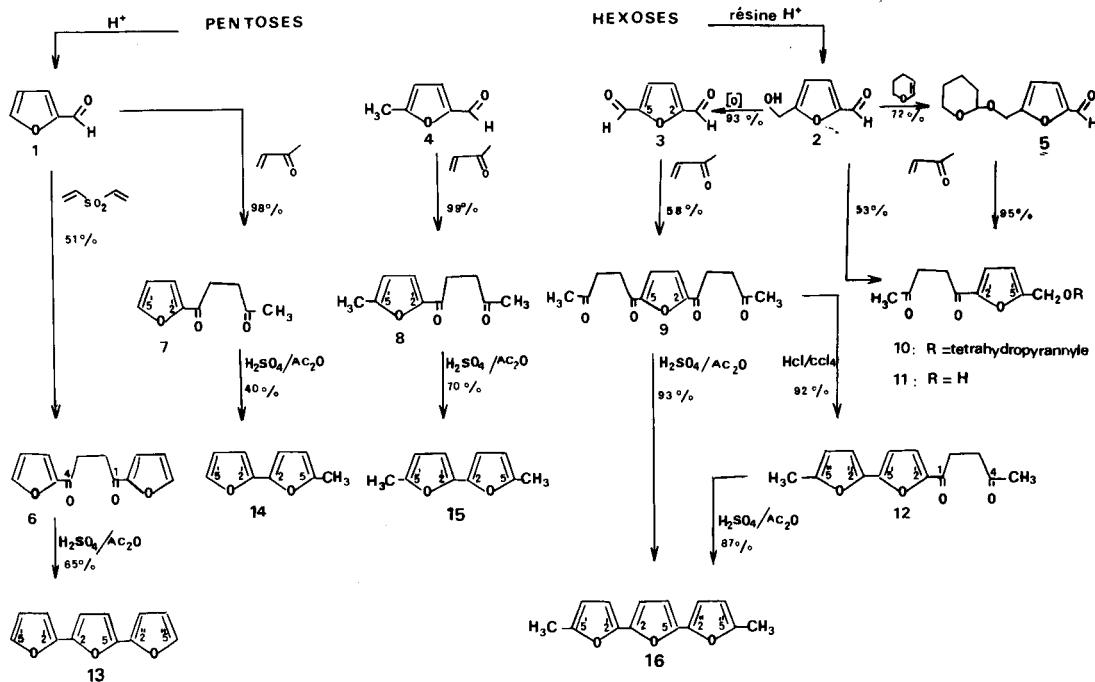
Le furfural (**1**), le furannedicarboxaldéhyde (**3**), le méthyl-5 furfural (**4**), l'hydroxyméthyl-5 furfural (**2**) et le tétrahydropyranyloxyméthyl-5 furfural (**5**) sont condensés avec la méthylvinylcétone en présence de sel de thiazolium (iodure de diméthyl-3,4(hydroxyéthyl-2)-5 thiazolium-1,3) selon le procédé de Stetter (9).

Les rendements obtenus sont supérieurs à 90% lorsque

la position 5 du furfural est substituée par un groupement non réactif (R = H, CH<sub>3</sub>, tétrahydropyranyloxy) et sont compris entre 50 et 60% pour la condensation du furanne dicarboxaldéhyde-2,5 (**3**) et de l'hydroxyméthyl-5 furfural (**2**).

L'utilisation d'une méthode de condensation dérivée de celle décrite par Stetter (10), employant le couple acétate de sodium-triéthylamine comme base, permet de porter le rendement de la condensation du furfural (**1**) avec la méthylvinylcétone à 98%.

La cyclisation de ces dérivés di- ou tétracétoniques a été réalisée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique en présence d'anhydride acétique. Pour le dérivé tétracétonique **9** obtenu à partir du furannedicarboxaldéhyde, la cyclisation par l'acide chlorhydrique dans le tétrachlorure de carbone conduit au produit difurannique **12**, alors que le traitement de **9** ou de **12** par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique conduit au composé terfurannique symétrique **16**.



La cyclisation des autres dérivés di- ou tétracétoniques conduit aux dérivés difuranniques **14** et **15** ainsi qu'au terfuranne **13**. Certains de ces dérivés polyfuranniques ont déjà été préparés soit par couplage oxydant de composés furanniques (11,12,13), soit à partir d'acétylfuranne (14).

La réaction de cyclisation à partir de dérivés de la butanedione-1,4 paraît d'un emploi plus général, bien que dans les mêmes conditions opératoires, les composés **10** et **11** n'aient pu être cyclisés en dérivés difuranniques substitués.

La synthèse de tels dérivés polyfuranniques fonctionnalisés utilisables comme motifs rigides en chimie macromoléculaire est actuellement poursuivie dans notre laboratoire.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres ir ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 237 et les spectres rmn du proton sur un appareil Varian EM 360 à 60 MHz ou sur un appareil Brüker à 90 MHz. Les points de fusion sont mesurés en tube capillaire avec un appareil Büchi.

Furanne dicarboxaldéhyde-2,5 (**3**).

Ce composé a été préparé selon la méthode d'oxydation décrite par Firouzabadi (8). Ses constantes physiques sont en accord avec celles publiées dans la littérature (16).

Tétrahydropyranoloxyméthyl-5 furfural (**5**).

Ce composé a été préparé à partir d'hydroxyméthyl-5 furfural et de dihydropyranne en présence de *p*-toluènesulfonate de pyridinium selon la méthode de Miyashita (15).

(Furyl-2')-1 pentanedione-1,4 (**7**).

On agite sous courant d'azote 4 mmoles (0,33 ml) de furfural, 0,45 mmole (0,13 g) d'iode de diméthyl-3,4(hydroxyéthyl-2)-5 thiazolium-1,3, 20 ml d'éthanol absolu, 6 mmoles (0,9 ml) de triéthylamine, 0,45 mmole (0,036 g) d'acétate de sodium anhydre et 12 mmoles (1 ml) de méthylvinylcétone. Après 45 mn de reflux, la solution est refroidie, versée sur de la glace et extraite avec  $2 \times 100$  ml de chloroforme. Après séchage sur sulfate de sodium et évaporation, on obtient 0,66 g (Rdt = 98%) d'un produit qui est chromatographié sur colonne de silice (éluant: tétrachlorure de carbone). On obtient un solide blanc.  $F = 45-46^\circ$ ; ir (tétrachlorure de carbone)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3130, 2920, 1720 et 1670 (C=O); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 7,7 (massif w (min.) $^{1/2} = 2$  Hz, H-5', 1H), 7,25 (doublet, H-3', 1H), 6,60 (multiplet, H-4', 1H), 3,22 à 2,65 (multiplet, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 4H), 2,20 (singulet, CH<sub>3</sub>, 3H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 166 (48, M<sup>+</sup>), 151 (19), 124 (42), 95 (100), 71 (10).

*Anal.* Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>: C, 65,05; H, 6,07. Trouvé: C, 65,22; H, 6,07.

(Méthyl-5' furyl-2')-1 pentanedione-1,4 (**8**).

Le mode opératoire précédent appliqué à 4,3 mmoles (0,47 g) de méthyl-5 furfural conduit après chromatographie sur colonne de silice (éluant: chloroforme:éther 1/1) à 0,76 g (Rdt = 99%) du composé liquide **8**, ir (tétrachlorure de carbone)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3120, 2940, 1720 et 1670 (C=O); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 7,25 (doublet, H-3', 1H), 6,25 (doublet, H-4', 1H), 3,25 à 2,60 (multiplet, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 4H), 2,40 (singulet, CH<sub>3</sub>-CO, 3H), 2,25 (singulet, CH<sub>3</sub>, 3H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 180 (38,5, M<sup>+</sup>), 165 (8,5), 138 (23), 109 (100), 53 (13).

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>: C, 65,65; H, 6,71. Trouvé: C, 65,64; H, 6,64.

(Hydroxyméthyl-5' furyl-2')-1 pentanedione-1,4 (**11**).

Le mode opératoire est identique à celui décrit pour le dérivé **7**, mais

le chauffage est prolongé durant 14 heures. Après séparation sur colonne de silice (éluant: chloroforme-éther 1/1), on isole 0,89 g (Rdt = 53%) d'un solide jaune,  $F = 40-41^\circ$ ; ir (tétrachlorure de carbone)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3400 (OH), 3120, 1720 et 1670 (C=O); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 7,30 (doublet, H-3', 1H), 6,50 (doublet, H-4', 1H), 4,70 (singulet, CH<sub>2</sub>OH, 2H), 4,35 (multiplet, OH, 1H), 3,22 à 2,65 (multiplet, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 4H), 2,25 (singulet, CH<sub>3</sub>, 3H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 196 (44, M<sup>+</sup>), 181 (13), 154 (43), 125 (100), 97 (11).

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>: C, 61,21; H, 6,17. Trouvé: C, 60,92; H, 6,10.

(Tétrahydropyranoloxyméthyl-5' furyl-2')-1 pentanedione-1,4 (**10**).

Le même mode opératoire est utilisé. Après deux heures de réaction et passage sur colonne de chromatographie sur silice (éluant: chloroforme-éther 1/1), on isole 0,4 g (Rdt = 95%) d'un liquide jaune; ir (tétrachlorure de carbone)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  2940, 2860, 1720 et 1670 (C=O); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 7,30 (doublet, H-3', 1H), 6,55 (doublet, H-4', 1H), 5,00 à 4,50 (multiplet, H-2'' et -CH<sub>2</sub>O-, 3H), 4,10 à 3,33 (multiplet, H-6'', 2H), 3,50 à 2,50 (multiplet, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 4H), 2,23 (singulet CH<sub>3</sub>, 3H), 2,00 à 1,30 (multiplet, H-3'', H-4'', H-5'', 6H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 280 (17, M<sup>+</sup>), 196 (48), 179 (100), 125 (61), 99 (58), 85 (68).

*Anal.* Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>: C, 64,27; H, 7,19. Trouvé: C, 63,97; H, 7,39.

(Difuryl-5',2'')-1,4 butanedione-1,4 (**6**).

La méthode utilisée par Stetter (10) appliquée à 0,1 mole (8,3 ml) de furfural (**1**) permet d'obtenir, après recristallisation dans un mélange benzène-hexane (1:1), 5,6 g (Rdt = 51%) d'un solide blanc,  $F = 124^\circ$ ; ir (bromure de potassium)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3100, 1670, 1470; rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 7,60 (massif w/2 = 4 Hz, H-5' et H-5'', 2H), 7,25 (doublet, H-3' et H-3'', 2H), 6,50 (multiplet, H-4' et H-4'', 2H), 3,30 (singulet, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, 4H).

Les caractéristiques physiques et spectrales de ce produit sont en accord avec celles mentionnées dans la littérature (14,17).

(Méthyl-5''(bifuryl-5',2')-2'')-1 pentanedione-1,4 (**12**).

A une solution de 1,9 mmole (0,5 g) de dérivé tétracétonique **9** dans 40 ml de tétrachlorure de carbone, on ajoute 2 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après agitation à température ordinaire pendant quatre heures et à 70° pendant une heure, la solution est refroidie, neutralisée, lavée et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant et recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, on obtient 0,43 g (Rdt = 92%) du composé **12**.  $F = 80^\circ$ ; ir (bromure de potassium)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3120, 2910, 1720, 1670 (C=O); rmn (deutérioracétone):  $\delta$  ppm 7,35 (doublet, H-3', 1H), 6,87 à 6,62 (quartet, H-4' et H-3'', 2H), 6,20 (doublet, H-4'', 1H), 3,25 à 2,70 (multiplet, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 4H), 2,37 (singulet, COCH<sub>3</sub>, 3H), 2,17 (singulet, CH<sub>3</sub>, 3H).

*Anal.* Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: C, 68,28; H, 5,73; O, 25,99. Trouvé: C, 68,18; H, 5,59; O, 26,33.

Diméthyl-5',5'' terfuranne-2,5 (**16**).

a) A une solution de 3,78 mmoles (1 g) du composé tétracétonique **9** dans 15 ml d'anhydride acétique, on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique concentré. Après agitation à température ordinaire pendant 15 minutes, la solution est versée sur un mélange eau-glace. Le solide qui précipite est lavé à l'eau et recristallisé dans un mélange acétone-eau. On obtient 0,8 g du solide **16** (Rdt = 93%).

b) Le même mode opératoire est appliqué à la cyclisation du dérivé **12**. On obtient directement le composé **16** (Rdt = 87%),  $F = 91^\circ$ ; ir (bromure de potassium)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3120, 2910, 1580, 1450, 1200, 1050; rmn (deutérioracétone):  $\delta$  ppm 6,52 à 6,45 (multiplet, H-3, H-4, H-3'', H-3''', 4H), 6,10 à 6,05 (doublet, H-4', H-4'', 2H), 2,30 (singulet, 2 CH<sub>3</sub>, 6H).

*Anal.* Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: C, 73,68; H, 5,26. Trouvé: C, 73,39; H, 5,19.

Diméthyl-5,5' difuranne-2,2' (**15**).

Une solution de 1,39 mmole (0,25 g) du composé **8** dans 4 ml d'anhy-

dride acétique en présence d'une goutte d'acide sulfurique est agitée pendant cinq minutes à température ordinaire, puis versée sur de la glace, neutralisée avec une solution de carbonate de sodium et extraite avec  $2 \times 100$  ml de chloroforme. Après séchage de la couche organique, filtration sur silice et lavage par un mélange chloroforme-éther (2:1), on obtient 0,158 g (Rdt = 70%) d'un liquide brunissant à la lumière; ir (pur)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3120, 2920, 1590, 1470, 1200, 1100, 1020; rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 6,40 (doublet, H-4 et H-4', 2H), 6,00 (doublet, H-3 et H-3', 2H), 2,25 (singulet, 2 CH<sub>3</sub>, 6H).

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>: C, 74,05; H, 6,22. Trouvé: C, 73,82; H, 6,63.

#### Méthyl-5 (furyl-2')-2 furanne (14).

Le même mode opératoire appliqué à 5,3 mmoles (0,88 g) du composé 7 conduit à 0,32 g (Rdt = 40%), du composé 14; ir (pur)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3120, 2920, 1590, 1460, 1280, 1200; rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 7,30 (massif w/2 = 2 Hz, H-5', 1H), 6,40 à 6,20 (multiplet, H-4', H-3', H-3, 3H); 5,85 (doublet, H-4, 1H), 2,15 (singulet, CH<sub>3</sub>, 3H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 148 (100, M<sup>+</sup>), 119 (24), 105 (40), 91 (36), 77 (11).

#### Terfuranne-2,5 (13).

Une solution de 0,9 mmole (0,2 g) du composé dicétonique 6 dans 6 ml d'anhydride acétique en présence de 0,3 ml d'acide chlorhydrique concentré est agitée à température ordinaire pendant quatre jours. La solution est versée dans 200 ml d'eau, neutralisée avec du carbonate de sodium, extraite avec  $2 \times 100$  ml de tétrachlorure de carbone. Une séparation par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant: tétrachlorure de carbone) permet d'obtenir, après évaporation, 0,12 g (Rdt = 65%) d'un solide blanc, F = 63°; ir (bromure de potassium)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3130, 1535, 1440, 1000; rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 7,35 à 7,30 (massif w/2 = 2 Hz, H-5' et H-5'', 2H), 6,57 à 6,50 (multiplet, H-3, H-4, H-3' et H-3'', 4H), 6,42 à 6,30 (quartet, H-4', H-4'', 2H); spectre de masse: m/e (abondance relative) 200 (100, M<sup>+</sup>), 171 (11), 144 (11), 115 (30), 100 (11).

*Anal.* Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: C, 71,99; H, 4,03. Trouvé: C 71,46; H, 4,10.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) L. E. Saint Pierre, G. R. Brown, "Future Sources of Organic Materials", IUPAC, Pergamon Press, Oxford, G. B., 1980.
- (2) B. F. M. Kuster et H. J. C. Van Der Steen, *Staerke*, **29**, 99 (1977).
- (3) B. F. M. Kuster et J. Laurens, *ibid.*, **29**, 172 (1977).
- (4) W. N. Haworth et W. G. M. Jones, *J. Chem. Soc.*, 667 (1944).
- (5) M. L. Mednick, *J. Org. Chem.*, **27**, 398 (1962).
- (6) D. Mercadier, Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Toulouse, Septembre 1980.
- (7) B. Emelie, A. Masroua, J. C. Martin et G. Descotes, travaux en cours.
- (8) H. Firouzabadi et E. Ghadheri, *Tetrahedron Letters*, 839 (1978).
- (9) H. Stetter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 639 (1976).
- (10) H. Stetter et H. J. Bender, *ibid.*, **17**, 131 (1978).
- (11) R. E. Atkinson, R. F. Curtis et G. T. Philips, *J. Chem. Soc. C*, 2011 (1967).
- (12) T. Reichstein, A. Grussner, et H. Zschokke, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 1066 (1932).
- (13) Zh. Krasnaya, S. L. Portnova et V. F. Kucherov, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 585 (1967); *Chem. Abstr.*, **68**, 78046t (1968).
- (14) T. Asano, S. Ito, N. Saito et K. Hatakeda, *Heterocycles*, **6**, 317 (1977).
- (15) N. Miyashita, A. Yoshikoshi et P. Grieco, *J. Org. Chem.*, **42**, 3772 (1977).
- (16) W. F. Cooper et W. H. Nuttal, *J. Chem. Soc.*, 1074 (1912).
- (17) H. Stetter, H. J. Bender, *Chem. Ber.*, **114**, 1226 (1981).

#### English Summary.

Addition of  $\alpha,\beta$ -unsaturated sulfones or ketones to 5-hydroxymethyl-furaldehyde or related furanaldehydes in the presence of a thiazolium salt gives di- or tetraketonic furan compounds. Dehydrative cyclization led to di- and terfuryl derivatives.