

AROMATISATION DES DIHYDRO-2,3 FURANNES: ACCES A LA SERIE DU BIFURYLE-2,2'.

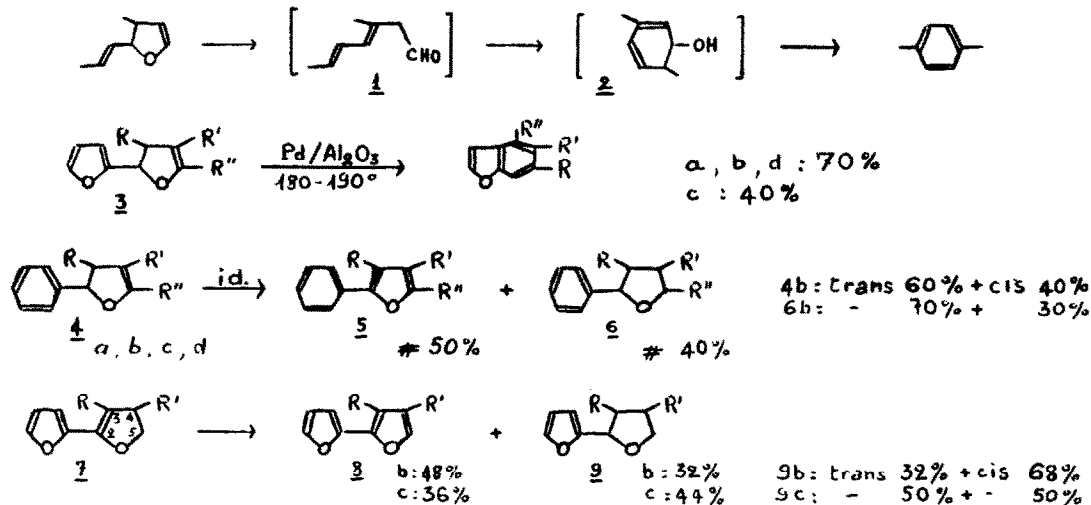
G.DANA, P.SCRIBE, J.P.GIRAULT.

Laboratoire de Chimie Organique Structurale. Faculté des Sciences de Paris.
8 Rue Cuvier, Paris Ve.

(Received in France 11 September 1970; received in UK for publication 14 September 1970)

L'aromatisation des dérivés du dihydro-2,3 furanne comportant un substituant insaturé en position 2 ne conduit pas dans tous les cas aux composés furanniques attendus. Il apparaît que la présence de ce substituant insaturé en 2 favorise une ouverture du cycle conduisant à un composé carbonylé insaturé 1 dont la forme énolique subit une cyclisation en cyclohexadienol 2 qui, par déshydratation, aboutit finalement à un dérivé benzénique(1).

Ainsi, lorsque le substituant en 2 est un noyau furanne 3(2), nous n'obtenons pas le dérivé du bifuryle 8 attendu, mais un dérivé du benzofuranne. Par contre, pour un noyau benzénique, 4,(2,3) la formation de dérivés du naphtalène(attendue par ce mécanisme) n'est observée qu'à plus haute température(vers 250°), et, dans les conditions douces précédentes, on observe une dismutation du noyau dihydrofurannique.

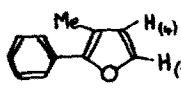
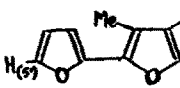
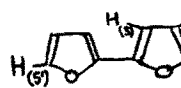


Convention pour l'ensemble du texte: a) R = R' = R'' = H

b) R = Me R' = R'' = H c) R' = Me R = R'' = H d) R'' = Me R = R' = H

Nous avons alors cherché une autre voie d'accès aux dérivés du bifuryle-2,2' 8, à partir des dérivés dihydrofuranniques, et nous avons pu montrer que l'aromatisation des dérivés du dihydro-4,5 bifuryle-2,2' 7(4) est normale.

Produits obtenus: Le para-xylène, le benzofuranne et ses dérivés monométhylés(5), le phényl-2 et le furyl-2 tétrahydrofurannes, diversement méthylés(2), le phényl-2 furanne(6) et ses dérivés monométhylés en 4 et en 5(7,8), le bifuryle-2,2'(9), déjà connus, ont été identifiés par leurs propriétés physiques et spectroscopiques. La structure du méthyl-3 phényl-2 furanne 5b, du méthyl-3 bifuryle-2,2' 8b et du méthyl-4 bifuryle-2,2' 8c a été établie par voie spectroscopique.

	 <u>5b</u>	 <u>8b</u>	 <u>8c</u>
E_{15}	118 - 122°	79 - 81°	77 - 79°
SM (M^+)	158	148	148
IR	886 cm^{-1} (s)	881 - 887 cm^{-1} (d)	877 - 885 cm^{-1} (d)
UV λ_{max} (ϵ)	<u>279,5</u> nm (15500) (complexe)	296,5 nm (10100) 289 nm (14250) <u>283,5</u> nm (17800) <u>276,5</u> nm (16900) 272 nm (15700) 265,5 nm* (11850)	298,5 nm (11850) 290,5 nm (14200) <u>284</u> nm (18950) <u>277</u> nm (17450) 271,5 nm (15100) 266,5 nm* (11500)
RMN	δ_{Me} = 2,30 ppm (s) $\delta_{\text{H}(4)}$ = 6,28 ppm (d) $\text{JH}(4)\text{H}(5)$ = 1,8 Hz	δ_{Me} = 2,27 ppm (s) $\delta_{\text{H}(4)}$ = 6,20 ppm (d) $\delta_{\text{H}(5)}$ = 7,24 ppm (d) $\delta_{\text{H}(5')}$ = 7,38 ppm $\text{JH}(4)\text{H}(5)$ = 1,9 Hz	δ_{Me} = 2,05 ppm (q) $\delta_{\text{H}(5)}$ = 7,10 ppm (m) $\delta_{\text{H}(5')}$ = 7,32 ppm $\text{JMe-H}(5)$ = 1,1 Hz $\text{JMe-H}(3)$ = 0,4 Hz
Les spectres UV sont effectués en solution dans le cyclohexane et les spectres RMN en solution dans CCl_4 (TMS interne, Varian A60). Les spectres IR sont effectués en film liquide (étalonnage au polystyrène). (s):singulet; (d):doublet; (q):quadruplet; (m):multiplet; *:inflexion.			

Bibliographie.

- 1) J.Chuche, J.Wiemann, Bull.Soc.Chim., 1497, (1968).
- 2) G.Dana, Thèse, Paris 1966, et G.Dana, A.Zysman, Bull.Soc.Chim., 1951, (1970)
- 3) P.Scribe, C.R.Acad.Sc. 261, 160 (1965).
- 4) J.P.Girault, G.Dana, Tetrahedron Letters, (1970)
- 5) J.A.Elvidge, R.G.Foster, J.Chem.Soc., 981, (1964).
- 6) N.Ronzani, J.Wiemann, Ann.Chim. 4, 277, (1969).
- D.C.Ayres, J.R.Smith, J.Chem.Soc. c, 2737, (1968).
- 7) T.H.Morel, P.E.Verkaide, Rec.Trav.Chim. 70, 35, (1951).
- 8) A.P.Dunlop and F.N.Peters, The Furans; Reinhold publishing Corp.N.Y. 40, (1953).
- 9) R.Grigg, J.A.Knight, M.V.Sargent, J.Chem.Soc. c, 976, (1968).