

Une voie d'accès simple aux dihydro-2,3 furannes et aux dihydro-2,3 pyranes

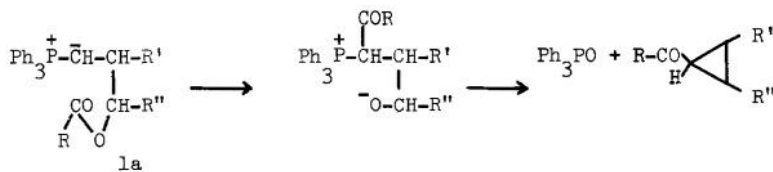
A. HERCOUET et M. LE CORRE*

(Laboratoire de Synthèse Organique)

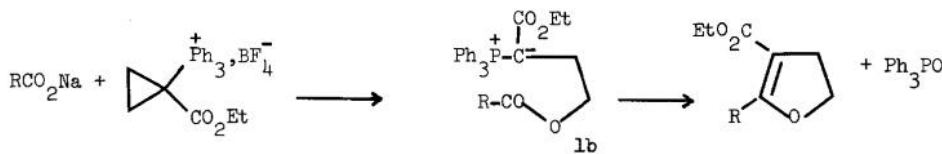
Avenue du Général Leclerc, Université de Rennes I, 35042 - RENNES

Les ylures-esters du type $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-}\bar{\text{C}}\text{R}(\text{CH}_2)_2\text{-OCOR}$ ont donné lieu à deux publications indépendantes décrivant :

- la première, la formation de cyclopropylcétones résultant d'une acylation intramoléculaire (1) :

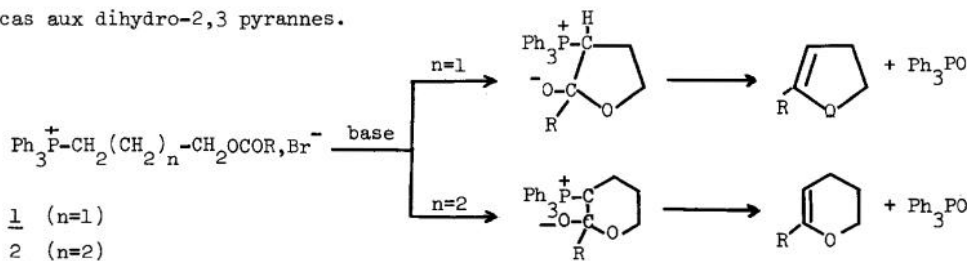


- la seconde, plus récente, la formation de carbéthoxy-4 dihydro-2,3 furannes par réaction de Wittig intramoléculaire (2) :



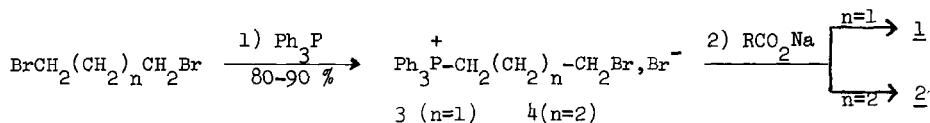
Ce changement d'orientation, que nous avons déjà mis en évidence dans le cas des condensations intermoléculaires phosphoranes-esters (3), nous a amenés à reprendre l'étude de ces cyclisations.

Nous avons constaté que, l'hétérocyclisation est une réaction générale, que l'on peut observer, non seulement dans le cas particulier des ylures 1b, mais également avec les ylures 1a beaucoup plus facilement accessibles : il suffit de remplacer l'alcool *t*-butylique, utilisé lors de la synthèse des cyclopropylcétones, par un solvant aprotique tel que le toluène. De plus cette hétérocyclisation est également possible avec les ylures homologues, elle conduit dans ce cas aux dihydro-2,3 pyranes.



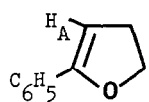
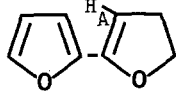
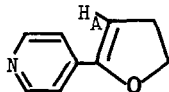
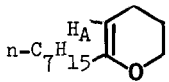
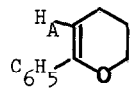
Bien que les raisons profondes de cette modification du trajet réactionnel ne puissent encore être établies définitivement, on peut penser que l'influence du solvant se manifeste au niveau de la bétaine intermédiaire : une protonation de cet intermédiaire doit défavoriser la réaction de Wittig et orienter la réaction vers une substitution (addition-élimination) menant finalement à la cyclopropylcétone.

Sur le plan pratique, ces deux nouvelles synthèses sont particulièrement simples : en deux stades, déjà décrits dans la littérature (5), on obtient à partir du dibromo-1,3 propane ou du dibromo-1,4 butane les sels 1 et 2 avec des rendements compris entre 60 et 90 %.



Le troisième stade correspondant à la cyclisation est réalisé de manière pratiquement instantanée en ajoutant goutte à goutte une solution de *t*-amylate de sodium au sel de phosphonium en suspension dans le toluène.

Le tableau ci-dessous rassemble les premiers résultats obtenus.

	Rdt (%)	Eb (°C/mm)	Litt. (4)	$\delta(10^{-6})$ $\overset{\text{H}_A}{\text{C}}$	RMN J(Hz)	$\delta(10^{-6})$ $\overset{\text{CH}_2}{\text{O}}$
	75	112-113/10	107-110/7	5,23	2,5	4,40
	52	81- 82/10		5,30	3	4,46
	77	F=59°C		5,62	3	4,51
	76	95/5,4		4,51	3	3,97
	82	105/2,5	118/7	5,33	4	4,15

Références

- (1) E.E. SCHWEIZER et W.S. CREAMY, *J. Org. Chem.*, **36**, 2379, (1971)
- (2) W.G. DAUBEN et D.J. HART, *Tetrahedron Letters*, 4353, (1975)
- (3) M. LE CORRE, *Bull. Soc. Chim. France*, 2005, (1974)
- (4) J. COUSSEAU et M. LAMANT, *Bull. Soc. Chim. France*, 4702, (1967)
- (5) Les sels 1 et 2 sont obtenus selon (1) ; le sel 3 est commercial (Aldrich), le sel 4 (6) a été préparé avec un rendement de 80 % par action de la quantité théorique de triphénylphosphine au sein du toluène (15 h de reflux).
- (6) A. MONDON, *Ann.*, **603**, 115 (1957)

(Received in France 3 August 1978)