

Nouvelle voie d'accès aux isochromènes

B. BEGASSE, A. HERCOUET et M. LE CORRE*

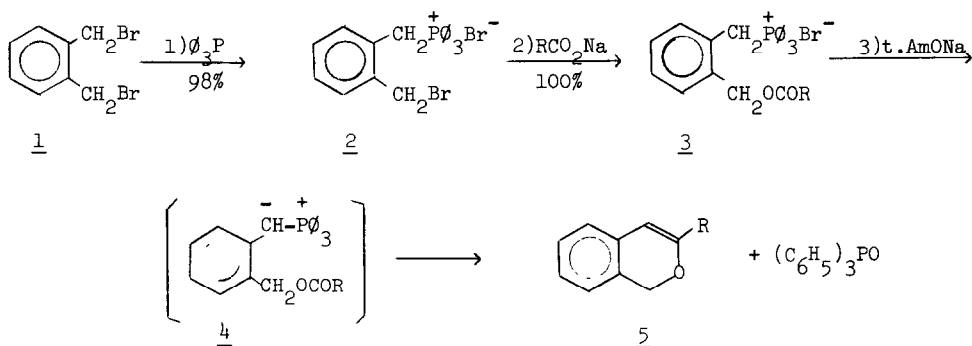
(Laboratoire de Synthèse Organique)

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

Reaction of monophosphonium salt derived from α,α -dibromo-o-xylene with sodium carboxylates, followed by action of base, gives isochromenes.

Les isochromènes ne sont actuellement accessibles que par trois voies nécessitant la préparation intermédiaire : d'isochromanones (1), d'isocoumarines (2) ou du cyano-1 benzocyclobutène (3) ; l'ensemble des étapes conduit à des rendements souvent inférieurs à 10 %, quelle que soit la méthode utilisée.

En mettant en jeu une nouvelle réaction d'hétérocyclisation que nous avons récemment appliquée à la synthèse des dihydro-2,3 furannes et des dihydro-2,3 pyranes (4), nous avons pu, à partir du dibromoxylène, préparer les isochromènes en trois étapes :



Après 4 heures de reflux d'une solution équimoléculaire de triphénylphosphine et de dérivé bromé dans le toluène, on obtient le sel de phosphonium 2 (5) avec un rendement de 98 %.

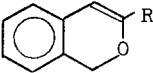
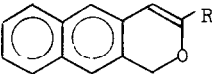
La présence du groupement $-\text{P}^+\text{Ph}_3$ ne semble pas modifier la réactivité de l'halogène benzylique de ce sel ; les dérivés 3 sont en effet obtenus avec des rendements quantitatifs

2149

après une heure de reflux d'une solution hydroacétonique de sel RCO_2Na et du sel 2, suivie d'une extraction au dichlorométhane. 3 R=H, F : 216-219°, RMN, $\text{CH}_2\text{-P}$ à 5,38 ppm ; R=CH₃, F : 215-218°, RMN, $\text{CH}_2\text{-P}$ à 5,38 ppm ; R=C₆H₅, F : 235° déc., RMN, $\text{CH}_2\text{-P}$ à 5,48 ppm.

Par suite de la conjugaison avec le noyau aromatique, les ylures 4, contrairement aux ylures esters non conjugués (4), sont relativement stables et peuvent être engagés dans des condensations de Wittig ; avec le méthanal et le dérivé acétoxylié (R=CH₃) on obtient ainsi l'*o*-acétoxyéthylstyrène (Rdt : 57 % ; E_{0,5} : 78-79°, Litt (7) E_{0,1} : 70°).

La cyclisation en isochromène est cependant possible avec de bons rendements (voir tableau ci-dessous) si l'on porte à reflux, pendant quelques heures, une solution diluée de ces ylures dans le toluène. La meilleure technique consiste à ajouter, goutte à goutte, 0,11 M de *t*-amylate de sodium en solution (environ N) dans le toluène, à une suspension de 0,1 M de sel 3 dans le même solvant. L'isochromène est séparé de (C₆H₅)₃PO par extraction à l'hexane (5a, 5b) ou dans le cas d'un solide (5c, 5d) par un traitement à l'éthanol qui solubilise (C₆H₅)₃PO.

| | R | Rdt % | E _b ou F (°C/mm) (°C) | Lit. | |
|-----------|---|-------|-------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| <u>5a</u> |  | H | 69 | 81-82 (9,5) | 78-80 (8) ¹ |
| <u>5b</u> | CH ₃ | 54 | 61-62 (0,8) | 40 (0,008) ² | |
| <u>5c</u> | C ₆ H ₅ | 75 | 122-125 | 124-125 ² | |
| <u>5d</u> |  | H | 85 | 175 | |

Références

- (1) C. NORMANT-CHEFNAY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1362 (1971)
- (2) J.N. CHATTERJEA, *Chem. Ber.*, 91, 2636 (1958)
J.N. CHATTERJEA, B.K. BANERJEE et H.C. JHA, *Chem. Ber.*, 98, 3279 (1965)
- (3) R. HUG, H.J. HANSEN et H. SCHMID, *Helv. chim. Acta*, 55, 10 (1972)
- (4) A. HERCOUET et M. LE CORRE, *Tetrahedron Letters*, 5 (1979)
- (5) Ce sel a été isolé antérieurement (6) en faisant réagir deux moles de triphénylphosphine sur une mole de dibromoxylène
- (6) C.E. GRIFFIN, K.R. MARTIN et B.E. DOUGLAS, *J. org. Chem.*, 27, 1621 (1962)
- (7) G. PIFFERI, P. CONSONNI, R. MONGUZZI, A. OMODEI-SALE, *J. Heterocycl. Chem.*, 8, 915 (1971).