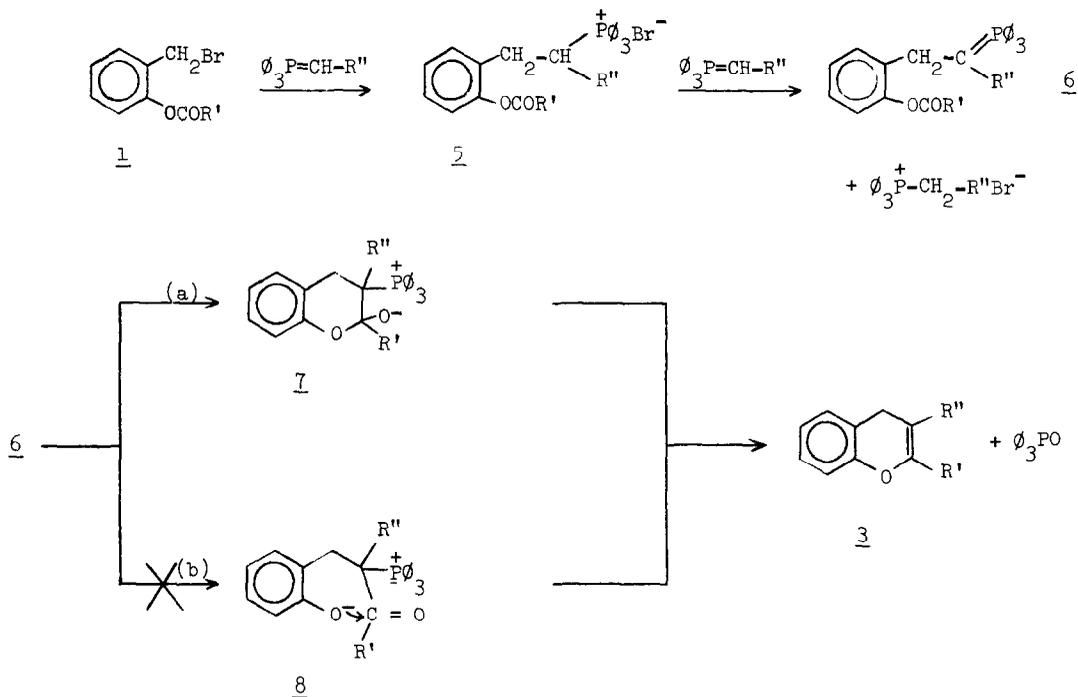




Le schéma ci-dessous représente les différents stades de cette cyclisation :

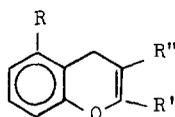


Les deux premières étapes (formation de 5 et de 6) correspondent à une alkylation suivie d'une transyluration dont l'équilibre est déplacé par la cyclisation.

On peut envisager, a priori, pour la cyclisation, soit une condensation de Wittig (voie a) conduisant à la bétaine 7 soit une acylation (voie b) menant à 8, la condensation d'un ester sur un phosphorane pouvant se faire par l'une ou l'autre voie (6).

La seconde hypothèse a pu être écartée, en faisant réagir le propionate d'aryle (1 : R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) sur l'acétylméthylénetriphénylphosphorane (R'' = COCH<sub>3</sub>) ; cette condensation mène exclusivement au chromène 3c alors que dans l'hypothèse d'une acylation, le composé 8 porteur des deux groupements géminés COCH<sub>3</sub> et COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> devrait mener au mélange des deux chromènes.

Comme le montre le tableau ci-dessous, la cyclisation semble réalisable avec la plupart des ylures, à l'exception seulement des dérivés fortement basiques ; les bromures benzyliques nécessaires à la condensation peuvent être préparés sans difficulté par bromation, dans  $\text{CCl}_4$  en présence d'UV, des dérivés toluéniques correspondants.



	R''	R'	R	Temps de réaction	Rdt (%)	Eb (°C/mm)	F (°C)	RMN <sup>(a)</sup> $\delta$ ( $10^{-6}$ )CH <sub>2</sub>
<u>3a</u>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	30 mn	66 <sup>(b)</sup>	144-146/0,4	-	3,63
<u>3b</u>	-CO-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	16 h	87 <sup>(c)</sup>	114-116/0,5	-	3,61
<u>3c</u>	-CO-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	16 h	87 <sup>(c)</sup>	117-118/0,25	-	3,66
<u>3d</u>	-CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	6 h	98 <sup>(c)</sup>	113-115/0,9	37-38	3,56
<u>3e</u>	-CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	6 h	98 <sup>(d)</sup>	174-176/1,2	57-58	3,78
<u>3f</u>	-CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6 h	95 <sup>(e)</sup>		154-156	3,70

(a) par rapport au TMS dans  $\text{CDCl}_3$

(b) rendement en produit distillé après extraction au pentane

(c) rendement en produit brut (de pureté supérieure à 95 %) isolé par extraction à l'hexane du mélange chromène et  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$

(d) obtenu par chromatographie sur gel de silice (éluant benzène-éther 95/5)

(e) isolé pur par filtration après un traitement du mélange réactionnel (après évaporation du toluène) à l'éthanol.

Références

- (1) précédente note : synthèse des isochromènes (2)
- (2) B. BEGASSE, A. HERCOUET et M. LE CORRE, *Tetrahedron Lett.*, 1979, sous presse
- (3a) J.A. VAN ALLAN, G.A. REYNOLDS et T.H. REGAN, *J. Org. Chem.*, 32, 1897, 1967.  
G.A. REYNOLDS et J.A. VAN ALLAN, *J. Org. Chem.*, 36, 600, 1971.
- (3b) F. KORTE et K.H. BÜCHEL, *Chem. Ber.*, 93, 1025, 1960.  
H. WAMHOFF, G. SCHORN et F. KORTE, *Chem. Ber.*, 100, 1296, 1967.  
W.E. PARHAM et L.D. HUESTIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 813, 1962.
- (3c) P. ROPITEAU et P. MAITTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1715, 1969.
- (4) A. HERCOUET et M. LE CORRE, *Tetrahedron Lett.*, 5, 1979 .
- (5) A. HERCOUET et M. LE CORRE, *Tetrahedron Lett.*, 1979, sous presse.
- (6) M. LE CORRE, *Bull. Soc. Chim.*, 2005, 1974 .

(Received in France 8 May 1979)