

ACYLOXYALKYLIDÈNEPHOSPHORANES—I

ETUDE DES ω -ACYLOXY N-PROPYLIDÈNETRIPHÉNYLPHOSPHORANES. SYNTHÈSE DE DIHYDRO-2,3 FURANNES

A. HERCOUET et M. LE CORRE*

Laboratoire de Synthèse Organique, Avenue du Général Leclerc, ERA No. 477, Université de Rennes I, 35042
 Rennes Cedex, France

(Received in France 10 July 1980)

Abstract—The ω -acyloxy n-propylidene phosphoranes give 2,3-dihydrofurans in toluene, and cyclopropylketones in *t*-butanol. The mechanism of these reactions was investigated; formation of cyclopropylketone does not result from intramolecular condensation but from two intermolecular condensations.

Resumé—Les ω -acyloxy n-propylidène phosphoranes conduisent à des dihydro-2,3 furannes dans le toluène et à des cyclopropylcétones dans le *t*-butanol. Le mécanisme de ces réactions est étudié; la formation des cyclopropylcétones ne résulte pas d'une condensation intramoléculaire mais de deux condensations intermoléculaires.

Dans une note récente¹ nous avons montré que les ω -acyloxy n-propylidène phosphoranes 1 non substitués

(R'=H), $(C_6H_5)_3P^+-CH(CH_2)_2OCOR$, qui conduisent à des cyclopropylcétones dans *t*-BuOH,² donnent lieu à une hétérocyclisation en dihydro-2,3 furannes dans le toluène.

Cette différence de comportement assez surprenante nous a amenés à entreprendre une étude systématique de l'évolution de ces ylures en fonction de la nature du substituant R' et du milieu réactionnel.

RESULTAT

Ylures non stabilisés R' = H

Les différents essais ont montré que l'évolution de ces composés est extrêmement sensible à la nature du milieu réactionnel, à la température et au temps de réaction (voir schéma 1).

Dans *t*-BuOH, l'action d'une quantité équimolaire de *t*-BuOK sur les sels de phosphonium 2 conduit après évaporation de *t*-BuOH (avec R=C₆H₅) à un mélange constitué essentiellement de la cyclopropylcétone 3 et de l'ylure acylé 4 qui évolue en fonction de la température et de la durée de réaction. (Tableau 1).

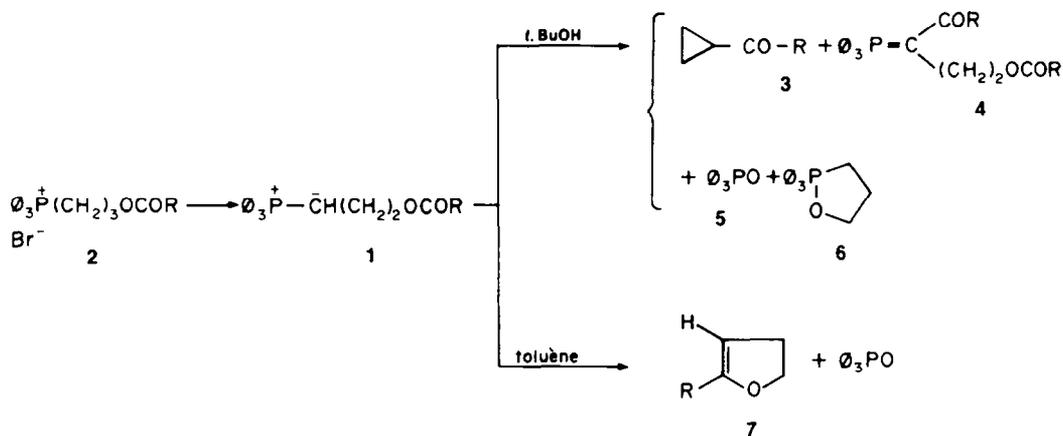
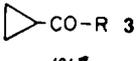
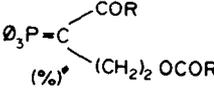


Schéma 1.

Tableau 1. Composés formés lors de la décomposition des ylures $(C_6H_5)_3P^+-CH(CH_2)_2OCOR$ dans *t*-BuOH

Temps	 CO-R 3	
	(%) ^a	(%) ^a
15 min (t. ordinaire)	20	46
5 min (reflux)	40	30
24 hr (reflux)	59	17

*Rdts en produits isolés.

Outre ces deux produits, le mélange réactionnel renferme trois oxydes de phosphine: $(C_6H_5)_3PO$ 5, $(C_6H_5)_2P(O)CH_2CH_2CH_2OH$ 8 et $(C_6H_5)_2P(O)CH_2CH_2CH_2OCOC_6H_5$ 9 provenant respectivement de la réaction de formation de la cyclopropylcétone, et de l'hydrolyse de 6 et de 1 lors du traitement du brut réactionnel.

Dans le toluène, au reflux, l'action de la quantité équimolaire de t-BuOK sur les sels 2 conduit par contre exclusivement aux dihydro-2,3 furannes 7 accompagnés de l'oxyde 5 (schéma 1).

Le choix de la base, quelque soit le solvant utilisé, est limité par deux conditions: elle doit être assez forte pour déprotoner le sel de phosphonium et être peu nucléophile afin d'éviter une attaque du groupement ester.

En dehors de quelques bases particulières présentant cette double caractéristique, les bases les plus simples utilisables pour ces synthèses s'avèrent être les alcoolates alcalins; t-AmONa (en solution dans le toluène) et t-BuOK solide.

Ylures stabilisés $R'=CO_2Et$, COC_6H_5

La cyclisation des ylures 1 ($R'=CO_2Et$) en carbéthoxy-4 dihydro-2,3 furannes avait été mise en évidence par Dauben et coll³ en milieu polaire aprotique ($CHCl_3$, DMF), nous avons observé qu'elle était réalisable avec d'aussi bons rendements en milieu aprotique non polaire (toluène) ou en milieu protique (t-BuOH).

Le phosphorane acylé 1 ($R'=COC_6H_5$) plus fortement désactivé n'évolue pas par chauffage; Schweizer et coll² signalent d'ailleurs la présence de cet ylure (à la suite d'une réaction secondaire) lors de la préparation des cyclopropylcétone sans observer la formation de l'acyldihydrofuranne correspondant.

Interprétation des résultats

Les résultats ci-dessus montrent que la caractéristique stabilisé ou non stabilisé de l'ylure joue un rôle fondamental dans leur évolution.

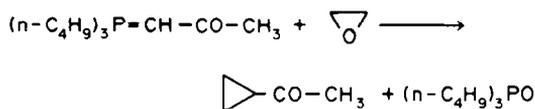
Dans le cas des phosphoranes non stabilisés ($R'=H$) le produit réactionnel est constitué de dihydro-2,3 furanne en milieu toluénique et d'un mélange constitué essentiellement de cyclopropylcétone 3 et d'ylure acylé 4 dans t-BuOH.

La formation de dihydro-2,3 furannes peut s'interpréter par le schéma ci-dessous, c'est-à-dire qu'il y aurait, en tenant compte des observations récentes de Bestmann⁴ concernant le mécanisme de la réaction de Wittig: attaque intramoléculaire du carbonyle; formation de l'oxaphosphétanne 10; pseudorotation conduisant à l'oxaphosphétanne 11; rupture de la liaison C-P avec formation du carbanion 12; et enfin élimination de $(C_6H_5)_3PO$ avec formation du dihydrofuranne.

Une réaction d'acylation conduisant à l'intermédiaire 13 peut également être envisagée et l'on peut se demander si la transformation ne conduirait pas d'abord à ce dérivé (produit cinétique) qui évoluerait ensuite vers le dihydrofuranne plus stable.

Toutes les tentatives effectuées pour synthétiser l'intermédiaire 13 ou sa forme ylure 14, notamment l'hydrolyse acide ou basique de l'ylure acylé 14 ayant échoué, nous avons eu recours à une voie indirecte consistant à condenser un phosphorane acylé sur un époxyde.

A la suite des travaux de Denney et al.⁵ il était admis que les phosphoranes acylés ne réagissaient pas avec les époxydes; nous avons pu réaliser cette condensation en utilisant un phosphorane tributylé, plus réactif, en présence d'un large excès d'époxyde et en opérant à haute température. Dans ces conditions on observe la formation exclusive de la cyclopropylcétone:



Ce résultat conduit à admettre, bien que les conditions expérimentales et la charge positive sur le phosphore soient légèrement différentes, qu'en milieu aprotique, l'intermédiaire 13 évolue plutôt vers la cyclopropylcétone que vers le dihydro-2,3 furanne, ce qui signifie que la formation de ce dérivé est très improbable en milieu toluénique.

La formation de cyclopropylcétone, contrairement à celle des dihydro-2,3 furannes est, par contre, beaucoup plus complexe.

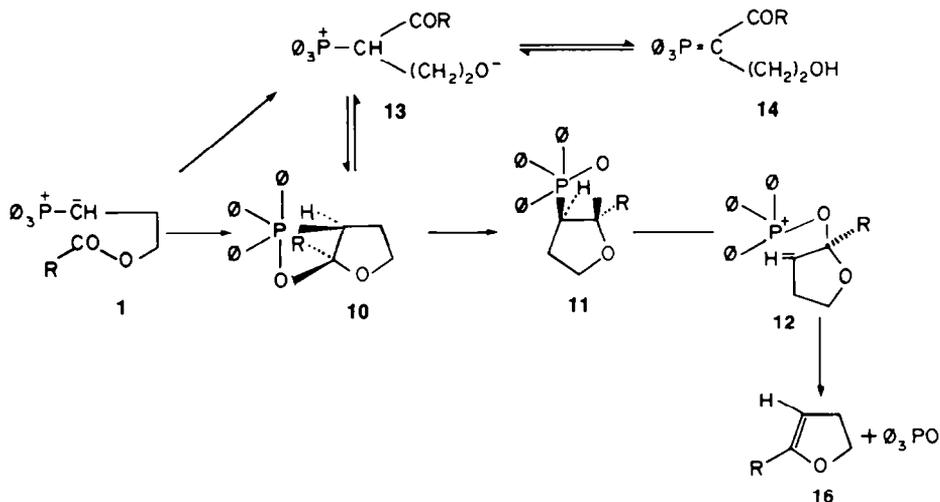
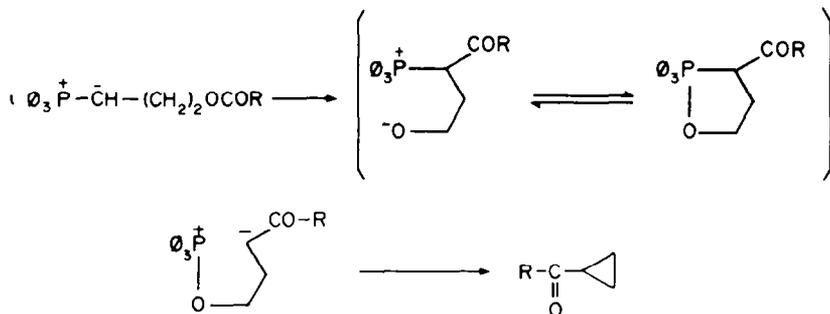


Schéma 2.



Le mécanisme proposé par Schweizer *et al.* (Schéma 3) rend bien compte de leur formation mais ne permet pas d'interpréter l'existence, en fin de réaction, de l'ylure acylé 4.

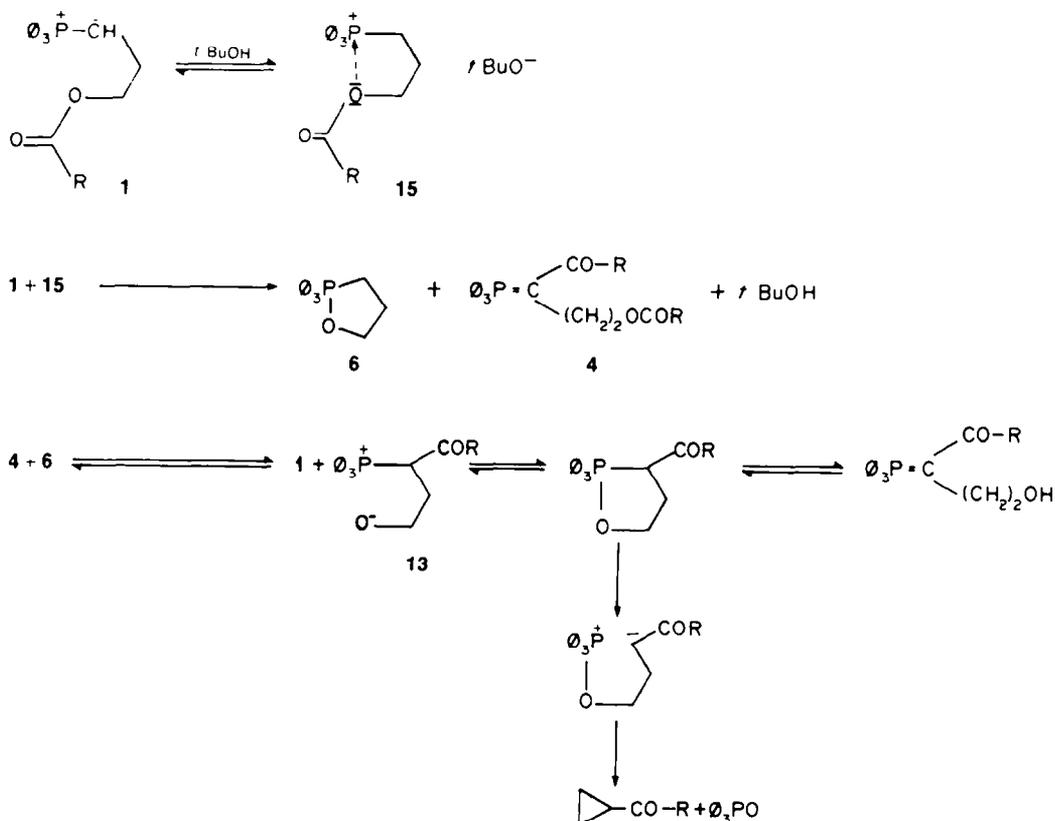
Or cet ylure 4 représente 46% du produit de départ après 15 mn à température ordinaire, ce qui signifie que la formation de la cyclopropylcétone, obtenue après 24h de reflux avec un rendement de 59%, doit obligatoirement faire intervenir ce composé.

On observe par ailleurs une diminution régulière du pourcentage de ce phosphorane (très stable lorsqu'il est isolé du milieu réactionnel) et une augmentation parallèle du pourcentage en cyclopropylcétone.

Ces résultats nous conduisent à proposer un mécanisme différent qui permet d'expliquer d'une part l'absence de dihydro-2,3 furanne et d'autre part la présence simultanée de cyclopropylcétone et de phosphorane cétonique 4.

L'absence de dihydrofuranne dans *t*-BuOH résulte de la protonation importante de l'ylure 1 (1ère étape du mécanisme) qui s'oppose à une attaque intramoléculaire du carbonyle par la fonction ylure mais qui favorise au contraire l'attaque de l'oxygène par l'atome de phosphore et par suite une réaction d'acylation intermoléculaire. Cette réaction de protonation a été confirmée par l'observation suivante: l'action d'une quantité équimolaire de *t*-BuOK sur $(C_6H_5)_3P^+-C_4H_9 Br^-$ en suspension dans *t*-BuOH, provoque la précipitation de KBr (formation de l'ylure) mais la solution reste incolore; l'ylure est donc transformé en alcoolate de phosphonium.

On constate par ailleurs, que dans les conditions expérimentales utilisées, les esters de *t*-butyle ne réagissent pas avec les ylures de type 1 ce qui permet d'exclure un transfert de groupement acyle par *t*-BuOH.



La seconde acylation menant à **13** peut s'interpréter par un mécanisme analogue. L'ylure acylé **4** ou sa forme protonée se comporte vis à vis de l'oxaphospholanne **6** comme un agent d'acylation, il y a alors libération de l'intermédiaire **13** qui se décompose avec libération de $(C_6H_5)_3PO$ et formation de cyclopropylcétone.

L'existence de cette réaction, qui constitue l'étape clef du mécanisme, a été confirmée en portant à reflux dans *t*-BuOH, en présence d'une trace de *t*-BuOK, un mélange équimolaire d'oxaphospholanne **6** et d'ylure acylé **4**: on observe bien, la formation de la cyclopropylcétone et de l'ylure de départ **1**.

La formation des cyclopropylcétones à partir des ylures **1** représente un exemple, probablement très rare, d'une condensation apparemment intramoléculaire qui résulte en réalité de deux condensations intermoléculaires.

Dans le cas des phosphoranes stabilisés ($R'=CO_2Et$) la formation exclusive du dihydrofuranne, quel que soit le solvant utilisé, est due au fait que la protonation de cet ylure, peu basique, est négligeable même en milieu protique, et l'attaque intramoléculaire de la fonction ylure sur le carbonyle est donc toujours possible.

Application à la synthèse des dihydro-2,3 furannes

La possibilité d'orienter la condensation des ylures non stabilisés vers la formation exclusive des dérivés dihydrofuranniques nous a amenés à étudier deux voies d'accès à ces hétérocycles: l'une reprenant, en partie, le schéma réactionnel proposé pour la synthèse des cyclopropylcétones,² l'autre utilisant les époxydes comme produits de départ.

La première méthode (voie A) fait intervenir trois étapes (Schéma 5):

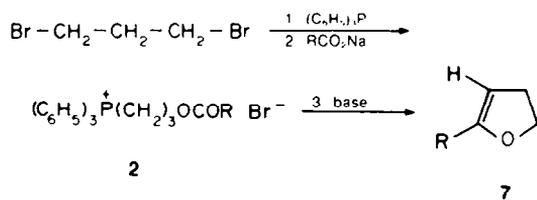


Schéma 5.

La quaternisation réalisée dans le toluène conduit au sel bromé⁶ avec un rendement de 90%.

L'action d'un excès de carboxylate de sodium en milieu hydroacétonique conduit en quelques heures au sel ester avec un rendement voisin de 75%.

La cyclisation est effectuée en ajoutant la quantité théorique d'alcoolate (*t*-BuOK solide ou *t*-AmONa en solution toluénique) à une suspension de sel de phosphonium **2** dans le toluène à reflux; à chaque addition de la base on observe l'apparition d'une coloration jaune-vif qui disparaît presque instantanément. Le mode d'addition de la base: progressivement (en cinq à dix minutes) ou en une seule fois, ne semble pas avoir d'influence sensible sur le rendement. Après filtration de l'halogénure alcalin et évaporation du toluène on isole un mélange constitué presque uniquement de $(C_6H_5)_3PO$ et de dihydro-2,3 furanne.

Le second méthode (voie B), mieux adaptée à la synthèse de dérivés polysubstitués, est représentée par le Schéma 6:

La condensation phosphorane-époxyde, déjà décrite à plusieurs reprises⁷ conduit avec des ylures activés ($R=H$

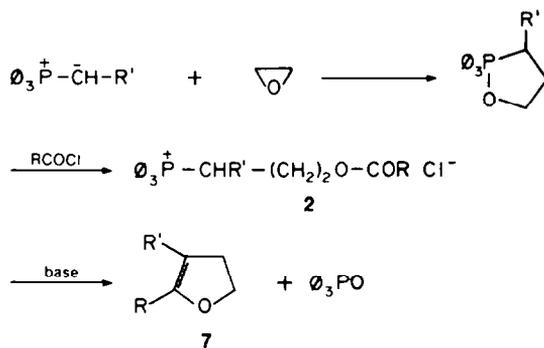


Schéma 6.

Tableau 2.

	Rdt (%)		E_b (°C/mm)
	voie A	voie B	
	75	71	112-113/10
	52*		81-82/10
	77		F = 59
		72	98-100/0,5

*produit se décomposant partiellement à la distillation

ou alkyl) aux oxaphospholannes avec de très bons rendements.

L'ouverture des oxaphospholannes par un chlorure d'acide conduit, dans le toluène, au sel de phosphonium attendu (rendement quantitatif) que l'on transforme, in situ, en dihydrofuranne. Cette méthode a été illustrée par la synthèse du phényl-5 dihydro-2,3 furanne et du phényl-5 propyl-4 dihydro-2,3 furanne.

Comme le montre le Tableau 2 les deux méthodes conduisent aux dihydrofurannes avec d'excellents rendements.

PARTIE EXPERIMENTALE

Sauf indications contraires les spectres de RMN ont été réalisés dans $CDCl_3$ avec comme référence le TMS. Tous les composés pour lesquels le mot analyse est suivi d'une formule moléculaire explicite ont fourni des résultats analytiques pour C et H, à $\pm 0.2\%$ au plus.

Action de *t*-BuOK sur le bromure de benzoxyloxy-3 propyl-triphénylphosphonium dans le *t*-Butanol

A une solution de 0,01 mole de *t*-BuOK dans 50 cm³ de *t*-butanol sous atmosphère d'azote, on ajoute en une seule fois 0,01 mole de sel de phosphonium **2** ($R=C_6H_5$) finement broyé. Après 15 min d'agitation à température ambiante, on verse le mélange dans 200 cm³ d'eau glacée. La solution additionnée de chlorure de sodium, est extraite au dichlorométhane.

Après évaporation du solvant, on dissout le résidu dans le toluène et isole le sel de phosphonium **2** non attaqué (Rdt 15%).

Le résidu d'évaporation de la phase toluénique contient la phénylcyclopropylcétone que l'on extrait sélectivement par un traitement à l'hexane (Rdt 20%).

La fraction insoluble dans le pentane est alors dissoute dans 8 cm³ d'acétone et placée 1 hr à 0°, le benzoyl-1 benzoyloxy-3 propylidènetriphénylphosphorane 4 qui précipite est isolé par filtration (Rdt 46%).

L'évaporation du filtrat acétonique conduit à un résidu visqueux constitué des deux oxydes 8 et 9. Ce mélange, identifié par comparaison avec des échantillons 8 et 9 authentiques, a été analysé en prenant comme référence le groupement -CH₂O situé à 3.66 ppm (J = 5.5 Hz) pour l'oxyde alcool et à 4.38 ppm pour l'oxyde ester.

L'analyse conduit à un rapport 9/8 de 25/75 ce qui représente un rendement de 15% pour 9 et 45% pour 8. L'oxyde de benzoyloxy-3 propylidènetriphénylphosphine nécessaire à cette étude a été préparé en agitant pendant 15 h une suspension de 0.01 mole de bromure de benzoyloxy-3 propyltri-phénylphosphonium et de 0.015 mole de KOH en poudre dans 50 cm³ de toluène. L'oxyde est isolé après filtration par évaporation du toluène; Rdt: 80%, F (acétone) = 129–130°C. RMN: δ 1.82–2.7 (m, 4H), 4.38 (t, 2H, J = 6 Hz, O-CH₂), 7.2–8.2 (m, 15H, C₆H₅). Benzoyl-1 benzoyloxy-3 propylidènetriphénylphosphorane 4 (R=C₆H₅), F = 145–147° (Litt⁹ 142–146°); RMN: δ 2.1–2.9 (dt, 2H, ³J_{P-H} = 21 Hz, ²J_{H-H} = 7.5 Hz), 3.95 (t, 2H, J = 7 Hz, O-CH₂), 7.1–7.9 (m, 25 H, C₆H₅). Phényl-cyclopropylcétone 3 (R=C₆H₅), E₁₅ = 120–123 (Litt⁹ E₁₅ = 121–123°). RMN: δ 0.8–1.3 (m, 4H), 2.3–2.85 (m, 1H), 7.3–8.2 (m, 5H).

Selon le même mode opératoire, après 5 min de reflux on obtient la phénylcyclopropylcétone 3 (40%) et le benzoyl-1 benzoyloxy-3 propylidènetriphénylphosphorane 4 (30%).

Après 24 h de reflux (mode opératoire Schweizer *et al.*² sous atmosphère d'azote une solution de 0.03 mole de t-BuOK et de 0.03 mole de sel 2 (R=C₆H₅) dans 150 cm³ de t-BuOH sec. Après évaporation du solvant, on isole la phénylcyclopropylcétone du solide visqueux par extraction à l'hexane (Rdt: 59%). On traite le produit visqueux insoluble dans l'hexane par l'éther qui provoque la cristallisation de (C₆H₅)₃PO, et l'on obtient par refroidissement du filtrat étheré la précipitation du benzoyl-1 benzoyloxy-3 propylidènetriphénylphosphorane 4, Rdt 17%.

Cyclisation de l'ylure 1 (R'=CO₂Et, R=CH₃) en carbethoxy-4 méthyl-5 dihydro-2,3 furanne

(a) *En milieu aprotique (toluène)*. On porte à reflux pendant 2 h une solution de 0.01 mole d'acétoxy-3 carbéthoxy-1 propylidènetriphénylphosphorane (préparé suivant le mode opératoire décrit par Dauben *et al.*³) dans 40 cm³ de toluène sec, élimine le solvant et sépare le furanne formé de (C₆H₅)₃PO par extraction au pentane. Rdt 82% (produit identifié par comparaison avec un échantillon authentique).

(b) *En milieu protique (t-BuOH)*. Même mode opératoire Rdt: 77%.

Action de l'oxyde d'éthylène sur (C₆H₅)₃P=CH-CO-CH₃

On porte pendant 15 h à 150°C en tube scellé un mélange de 0.01 mole de (Bu)₃P=CH-CO-CH₃ et de 0.1 mole d'oxyde d'éthylène. La méthylcyclopropylcétone formée est isolée par distillation. Rdt 30%, E₇₆₀ = 108–110°C; Litt. 110–112°.¹⁰ RMN: δ, 0.7–1.2 (m, 4H), 1.7–2.2 (m, 1H), 2.25 (s, 3H).

Action du triphényl-2,2,2 oxaphospholanne 6 sur le benzoyl-1 benzoyloxy-3 propylidènetriphénylphosphorane

On porte à reflux pendant 6 h une solution de 0.01 mole (3.2 g) d'oxaphospholanne 6 et de 0.01 mole (5.28 g) d'ylure 4 (R=C₆H₅) dans 100 cm³ de t-butanol sec sans atmosphère d'azote en présence d'environ 50 mg de t-BuOK solide. Après filtration et élimination du solvant, on isole la phénylcyclopropylcétone par extraction à l'hexane avec un rendement de 22%; la fraction insoluble analysée par RMN est constituée des produits de départ inattaqués.

Synthèse des dihydro-2,3 furannes par la voie A

Bromure de bromo-3 propyltri-phénylphosphonium. On porte à reflux pendant 15 h une solution de 101 g de dibromo-1,3 pro-

pane (0.5 mole) et de 131 g de triphénylphosphine (0.5 mole) dans 800 cm³ de toluène sec. Le sel de phosphonium formé est filtré, lavé au toluène et séché à 120° pendant 10 h. Rdt: 80%; F = 232–234°; Litt⁶ 210–215°; RMN: δ, 2–2.6 (m, 2H, CH₂), 3.7–4.4 (m, 4H, CH₂-CH₂-P), 7.7–8.3 (m, 15H).

Bromures d'aclyoxy n-propylidènetriphénylphosphonium 2

Mode opératoire général. On porte à reflux pendant 15 h une solution de 46.4 g de bromure de bromo-3 propyltri-phénylphosphonium (0.1 mole) et de 0.2 mole de carboxylate de sodium dans un mélange de 50 cm³ d'eau et de 200 cm³ d'acétone. Après évaporation de l'acétone, on dilue avec 250 cm³ d'eau, extrait le sel de phosphonium avec 300 cm³ de chloroforme, sèche sur sulfate de sodium et distille environ 150 cm³ de solvant à pression atmosphérique (élimination azéotrope de l'eau) puis à l'évaporateur rotatif. A ce stade le sel de phosphonium se présente sous la forme d'un produit visqueux dont on provoque la cristallisation par un traitement à l'acétate d'éthyle (5 cm³ par gramme de sel). Après filtration, les dernières traces d'eau et de chloroforme sont éliminées en portant à reflux pendant 30 mn sous agitation, la suspension du sel dans 500 cm³ de toluène et en distillant 200 cm³ de solvant. Le sel de phosphonium est alors obtenu pur par filtration et séchage sous vide en présence de P₂O₅.

Bromure de furoxyloxy-3 propyltri-phénylphosphonium, Rdt: 86%; F = 186–188°; RMN: δ, 1.9–2.4 (m, 2H), 3.7–4.3 (m, 2H), 4.58 (t, 2H, J = 6, OCH₂), 6.5 (m, 1H), 7.16 (d, 1H, J = 4 Hz), 7.5–8.1 (m, 16H). Analyse: C₂₆H₂₄BrO₃P. IR: (CH₂Cl₂) ν_{C=O} 1730 cm⁻¹.

Bromure de benzoyloxy-3 propyltri-phénylphosphonium. Rdt: 76%; F = 182–184° (Litt⁷ F = 182–184°) RMN: δ, 1.9–2.4 (m, 2H), 3.6–4.3 (m, 2H), 4.66 (t, 2H, J = 6 Hz, OCH₂), 7.2–8.1 (m, 20H). IR: (CH₂Cl₂) ν_{C=O} 1720 cm⁻¹.

Bromure de pyridine-4 carbonyloxy-3 propyltri-phénylphosphonium. Rdt: 71%; F = 165–167°. RMN: δ, 1.85–2.5 (m, 2H, CH₂), 3.7–4.4 (m, 2H, CH₂-P), 4.73 (t, 2H, J = 6.5 Hz, O-CH₂), 7.6–8.2 (m, 17H), 8.8 (m, 2H). Analyse: C₂₇H₂₅BrN₂O₃P. IR: (CH₂Cl₂) ν_{C=O} 1730 cm⁻¹.

Cyclisation. A une suspension bien agitée de 0.1 mole de sel dans 450 cm³ de toluène rigoureusement sec et au reflux, on ajoute, goutte à goutte, sous atmosphère d'azote 0,105 mole d'une solution environ N de t-amylate de sodium dans le toluène, en suivant la disparition de la coloration d'ylure. Après filtration du sel de sodium sur filtre plissé, on évapore la solution toluénique, traite le résidu au pentane (200 à 300 cm³) et abandonne la solution une nuit au réfrigérateur (précipitation des dernières traces de Ph₃PO). Le dihydrofuranne est obtenu pur, après évaporation du solvant, par distillation fractionnée ou recristallisation.

Dihydro-2,3 furyl-5 furanne, E₁₀ = 81–82°; Rdt: 52% en produit distillé. RMN: δ, 2.76 (dt, 2H, J = 9 Hz, J = 3 Hz, CH₂), 4.45 (t, 2H, J = 9 Hz, O-CH₂), 5.3 (t, J = 3 Hz, 1H), 6.41 (m, 2H), 7.38 (m, 1H). *Dihydro-2,3 phényl-5 furanne*, E₁₀ = 112–113° (Litt¹¹ E₇ = 107–110°C). Rdt: 75% en produit distillé. RMN: δ, 2.7 (dt, 2H, J = 9 Hz, J = 3 Hz, -CH₂-), 4.4 (t, 2H, J = 9 Hz, -O-CH₂), 5.23 (t, J = 3 Hz, 1H), 7.1–7.6 (m, 5H). *Dihydro-2,3 pyridyl-5 furanne*; le produit, après séparation de l'oxyde de triphénylphosphine, est recristallisé dans l'éther de pétrole. Rdt: 77%; F = 59°. RMN: δ, 2.83 (dt, 2H, J = 9.5 Hz, J = 3 Hz, CH₂), 4.51 (t, 2H, J = 9.5 Hz, O-CH₂), 5.61 (t, J = 3 Hz, 1H), 7.41 (m, 2H), 8.61 (m, 2H). Analyse: C₉H₉N₂O.

(Synthèse des dihydro-2,3 furannes par la voie B

Triphényl-2,2,2 oxaphospholanne. A une solution de 0.1 mole de méthylidènetriphénylphosphorane dans 300 cm³ de toluène sec, sous atmosphère d'azote et refroidie à 0° dans un bain d'eau glacée, on ajoute 0.5 mole d'oxyde d'éthylène et abandonne la solution pendant une nuit. Après filtration de l'halogénure alcalin provenant de la synthèse de l'ylure, on évapore le toluène. L'oxaphospholanne obtenu est purifié par recristallisation dans l'acétone sec. Rdt 82%; F = 114–115° (Litt⁶ F = 116–117°).

n-Propyl-3 triphényl-2,2,2 oxaphospholanne. Mode opératoire identique. Le produit obtenu après évaporation du toluène est un liquide visqueux indistillable qui a été utilisé directement à l'état brut. RMN: (CCl₄) δ, 0.65–2.2 (m, 9H), 2.35–3.0 (m, 1H), 3.1–3.6 (m, 2H, O–CH₂).

Action des chlorures d'acides sur les oxaphospholannes et cyclisation en dihydrofurannes

A une solution bien agitée de 0.05 mole d'oxaphospholanne dans 200 cm³ de toluène sec on ajoute en dix minutes 0.05 mole de chlorure d'acide et porte à reflux pendant une heure. A la suspension du sel amorphe obtenue on additionne, goutte à goutte, en 45 min environ, sous atmosphère d'azote, 0.05 mole d'une solution environ N de t-amylate de sodium dans le toluène. Après filtration du sel de sodium, on évapore la solution toluénique et traite le résidu au pentane. Le dihydrofuranne obtenu par évaporation du solvant est distillé sous pression réduite.

Dihydro-2,3 phényl-5 furanne, Rdt 71%. Caractéristiques physiques, voir ci-dessus. Phényl-5 propyl-4 dihydro-2,3 furanne, Rdt 72%; E_{0,5} = 98–100°; RMN: δ, 0.93 (t, 3H, J = 7 Hz, CH₃),

1.2–1.8 (m, 2H), 2.33 (t, J = 8 Hz, 2H), 2.76 (t, J = 9 Hz, 2H), 4.36 (t, 2H, J = 9 Hz, –CH₂O), 7.2–7.7 (m, 5H).

REFERENCES

- ¹A. Hercouet et M. Le Corre, *Tetrahedron Letters* 5 (1979).
- ²E. E. Schweizer et W. S. Creasy, *J. Org. Chem.* **36**, 2379 (1971).
- ³W. G. Dauben et D. J. Hart, *Tetrahedron Letters* 4353 (1975).
- ⁴H. J. Bestmann, *Pure and Appl. Chem.* **51**, 515 (1979).
- ⁵D. B. Denney, J. J. Vill et M. J. Boskin, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3944 (1962).
- ⁶K. Friedrich et H. G. Henning, *Chem. Ber.* **92**, 2756 (1959).
- ⁷H. J. Bestmann, *Organic Phosphorus Chemistry*, (Edité per G. M. Kosolapoff et L. Maier). Vol. 3, p. 51. Wiley-Interscience, New York (1972).
- ⁸A. R. Hands et A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc.* 1099 (1967).
- ⁹A. Haller et E. Benoist, *C. R. Acad. Sci. (C)* **154**, 1567 (1912).
- ¹⁰W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* 835 (1885).
- ¹¹J. Cousseau et M. Lamant, *Bull. Soc. Chim. France*, 4702 (1967).