

## NOUVELLE METHODE DE SYNTHÈSE DES (FURYL-2)-2 CYCLANONES

O. Duval et L. Mavoungou Gomès

Laboratoire de Chimie Organique, U.F.R. de Médecine et Pharmacie  
16 bd Daviers 49100 Angers, France.

(Received in Belgium 27 April 1989)

**Abstract :** A high yield new synthesis of 2-(2-furyl)-cycloalkanones is described. The first step consists in a condensation of 2,5-dimethoxy-2,5-dihydro-furan with various cyclic  $\beta$ -ketoesters in acidic medium. The decarboalkoxylation is then realised in the presence of lithium chloride and in a polar aprotic solvent according a modified Krapcho reaction. This synthesis is extended to cyclopentanone, cyclohexanone, tétralones-1 (simple, 6-methoxylated or 6,7-methoxylated), diméthoxy-5,6 méthyl-3 indanone-1 and benzosuberone-1  $\beta$ -ketoesters.

**Résumé :** La condensation du diméthoxy-2,5 dihydro-2,5 furanne avec les  $\beta$ -cétoesters de la cyclopentanone, de la cyclohexanone, des tétralones-1 (non méthoxylée, méthoxylée en position 6 ou diméthoxylée en position 6,7), de la diméthoxy-5,6 méthyl-3 indanone-1 et de la benzosubérone-1 conduit aux carboalcoxy-2 (furyl-2)-2 cyclopentanone, cyclohexanone, tétralones-1, diméthoxy-5,6 méthyl-3 indanone-1 et benzosubérone-1. Les (furyl-2)-2 cyclanones correspondantes sont alors obtenues par décarboalcoxylation selon une modification de la méthode de Krapcho.

### INTRODUCTION

Nous avons montré récemment l'intérêt de la (furyl-2)-2 tétralone-1 au cours de la synthèse du noyau benzo[c]phénanthridinique [1]. La généralisation de notre méthode d' $\alpha$ -furylation des cyclanones a alors été envisagée dans le but d'obtenir de nouveaux intermédiaires permettant l'accès à d'autres systèmes hétérocycliques.

Les méthodes de synthèse des (furyl-2)-2 cyclanones **1** sont récentes et peu nombreuses, à la différence des analogues phénylés. Ces molécules sont le plus souvent isolées comme sous produit de réactions de cycloaddition [4+3] entre des cyclanones poly ou monohalogénées [2a,b]. Elles sont également obtenues avec de faibles rendements au cours de réactions de substitution nucléophile de dérivés du nitro-2 furanne [3]. Les méthodes les plus récentes font intervenir les attaques nucléophiles d'organomagnésiens sur des chlorhydrines  $\alpha$ -furylées [4] ou celles du furanne sur des nitro-1 alcènes [5]. Les derniers travaux [6] mettant en jeu une condensation du furyl-2 triacétate plombique avec des  $\beta$ -cétoesters traduisent un besoin de l'industrie pharmaceutique en ces synthons.

A la lumière des travaux de D'Ascolli et coll. [7], nous avons établi une méthode de synthèse des (furyl-2)-2 carbalcoxy-2 cyclanones par condensation de  $\beta$ -cétoesters cycliques **2** avec un précurseur de l'instable malaldéhyde — le dihydro-2,5 diméthoxy-2,5 furanne (DHD MF) — en présence d'une solution hydroacétique de chlorure de zinc. Le passage aux  $\alpha$ -furyl-2 cyclanones **1** s'effectue par décarboalcoxylation des  $\beta$ -cétoesters **3** en présence de chlorure de lithium et d'un solvant polaire [8]. (schéma 1).

## RESULTATS

La première étape est appliquée aux  $\beta$ -cétoesters **2** appartenant aux séries de la cyclopentanone, de la cyclohexanone, de la tétralone-1, de la méthoxy-6 tétralone-1, de la diméthoxy-6,7 tétralone-1, de la diméthoxy-5,6 indanone-1 et de la benzosubérone-1 (Schéma 2).

### a. formation des $\beta$ -cétoesters **3**

Parmi les  $\beta$ -cétoesters utilisés **2**, la carbométhoxy-2 cyclopentanone et la carboéthoxy-2 cyclohexanone sont des produits commerciaux. La carbométhoxylation de la méthyl-3 indanone-1, des tétralones-1 mono ou diméthoxylées et de la benzosubérone-1 est réalisée en présence de carbonate de diméthyle et d'hydrure de sodium dans le toluène. Les rendements de ces réactions sont très satisfaisants.

Après quelques essais prometteurs avec la carbométhoxy-2 cyclopentanone **2a** et la carboéthoxy-2 cyclohexanone **2b**, les conditions opératoires ont dû être modifiées afin d'éviter les réactions secondaires de polymérisation induites dans des conditions trop acides. Pour ce faire, le DHDMF et le  $\beta$ -cétoester sont utilisés en quantité quasi stoechiométrique. Par ailleurs la solution hydroacétique de chlorure de zinc et le DHDMF sont ajoutés simultanément et séparément à une solution de  $\beta$ -cétoester dans le tétrahydrofurane à ébullition. Les rendements de la réaction deviennent alors très intéressants.

### b. formation des (furyl-2)-2 cyclanones **1**

La méthode utilisée est une modification de la technique de Krapcho, le solvant usuel étant le diméthylsulfoxyde en milieu neutre. Les premiers essais de décarboxylation des  $\beta$ -cétoesters  $\alpha$ -furylés **3** ont été menés en présence de chlorure de lithium, de N-méthyl pyrrolidone-2 et d'une quantité stoechiométrique d'acide acétique qui permet de prévenir les réactions secondaires des  $\beta$ -cétoesters en milieu alcalin induites par la lithine naissante. La (furyl-2)-2 cyclohexanone **1b** est obtenue à partir du  $\beta$ -cétoester **3b**. La (furyl-2)-2 cyclopentanone **1a** est isolée à partir du composé **3a**; dans ce cas, une quantité importante du  $\beta$ -cétoacide **4** est isolée (schéma 3).

Les mêmes conditions opératoires appliquées à la carbométhoxy-2 (furyl-2)-2 méthoxy-6 tétralone-1 conduisent au phénol **5** correspondant au produit de O-déméthylation (schéma 4). Avec la carbométhoxy-2 (furyl-2)-2 diméthoxy-5,6 méthyl-3 indanone-1, on observe une mono O-déméthylation régiospécifique: le composé phénolique **6** est ainsi isolé (schéma 5).

A notre connaissance le chlorure de lithium ne permet pas l'O-déméthylation d'éther-oxydes aromatiques. Par contre son activité sur l'O-déméthylation des esters est connue [9]. Dans la série des halogénures de lithium, seul l'iodure est susceptible de réaliser cette réaction sur les éthers aromatiques [10]. Le phénomène observé peut s'expliquer par vinylogie puisque les cétones butadiéniques  $\delta$ -méthoxylées sont vinylogues des esters correspondants. Ce résultat est vraisemblablement lié à l'utilisation d'un solvant à haut point d'ébullition. Ainsi, l'échange de la N-méthyl pyrrolidone-2 par le N,N-diméthylformamide respecte les groupements méthoxyles. Ceci est illustré dans le schéma 6.

Les (furyl-2)-2 cyclanones présentent un grand intérêt synthétique. Leur utilisation en synthèse diénique va permettre l'accès à des systèmes hétérocycliques nouveaux ou connus pour leurs activités pharmacologiques marquées.

schéma 1

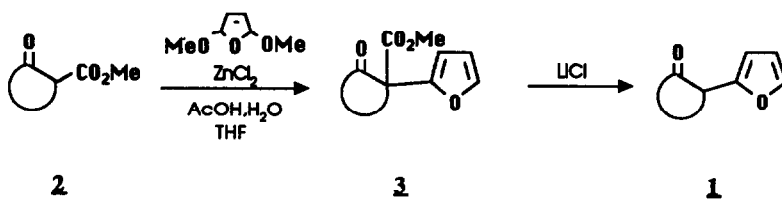


Schéma 2

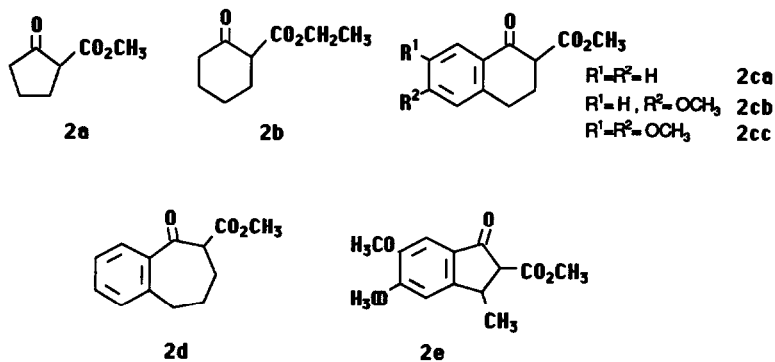


schéma 3

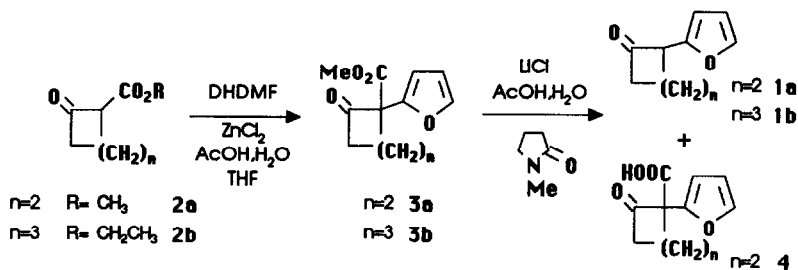


schéma 4

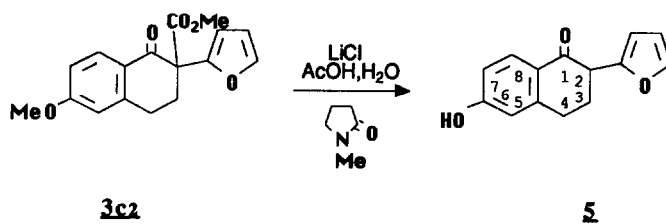


schéma 5

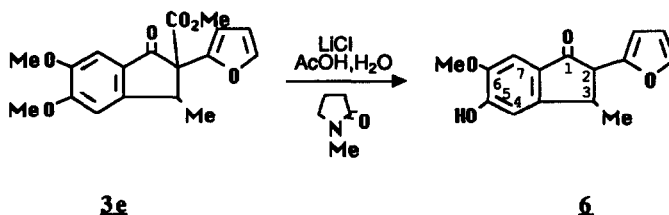
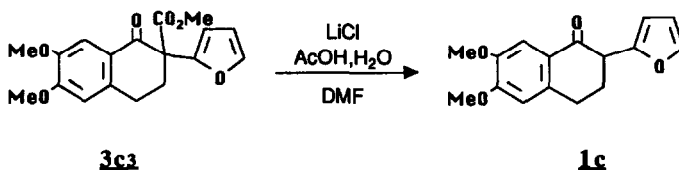


Schéma 6



## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance de magnétique nucléaire du proton ont été effectués à 60MHz sur appareil Varian EM 360A ou à 300MHz sur appareil Bruker. Pour la description des spectres RMN, nous utiliserons les abréviations suivantes: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet). Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer 580 et 457. Les produits sont analysés soit entre deux lames de bromure de potassium pour les liquides, soit dispersés dans une pastille de bromure de potassium pour les solides. Les points de fusion (F) non corrigés sont déterminés sur appareil Electrothermal 8100.

### 1. formation des β-cétoesters 3

*mode opératoire général* : Dans un ballon tricol de deux litres, surmonté d'un réfrigérant et de deux ampoules à brome, sont introduits 0,5 mole du β-céto-ester **2** et 400 ml de tétrahydrofuranne (THF). Les solutions de 0,51 mole de diméthoxy-2,5 dihydro-2,5 furanne dans 70 ml de THF et de 50g de chlorure de zinc dans 100 ml d'eau et 20 ml d'acide acétique sont introduites simultanément goutte à goutte, évitant le passage en milieu trop acide. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 1 heure. Après refroidissement le THF est éliminé sous pression réduite; le résidu est alors versé sur la glace et épuisé par le toluène; la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et le solvant éliminé. Le résidu cristallise dans l'éther éthylique ou est distillé sous pression réduite.

#### carbométhoxy-2 (furyl-2)-2 cyclopentanone **3a**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1740 1715. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) : δ (ppm) 2,80-1,60 (m,6H), 3,65 (s,3H), 6,20 (m,2H), 7,25 (d,1H, J=1,2Hz). Anal. Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> : C: 63,46 ; H: 5,76. Tr. : C: 63,66 ; H: 5,83. Eb (10mm Hg) 149. n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,5015.

Rendement 87%.

#### carbométhoxy-2 (furyl-2)-2 cyclohexanone **3b**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1740 1760. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) : δ (ppm) 2,70-1,68 (m,8H), 1,23 (t,6H,J=7Hz), 4,26 (q,2H,J=7,0Hz), 6,28 (d,1H,J=4,0Hz), 6,41 (dd,1H,J=4,0-1,2Hz), 7,46 (d,1H, J=1,2Hz). Anal. Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> : C: 66,10 ; H: 6,77. Tr. : C: 65,99 ; H: 6,68. Eb (8mm Hg) 160. n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,4964. Rendement 78%.

#### carbométhoxy-2 (furyl-2)-2 dihydro-3,4 naphthalénone-1 **3c1**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1670 1735. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) : δ (ppm) 3,10-2,75 (m,4H), 3,75 (s,3H), 6,21 (d,1H,J=3,5Hz), 6,38 (dd,1H,J=3,5-2,0Hz), 7,81-7,16 (m,3H), 7,50 (d,1H, J=2,0Hz), 8,26 (dd,1H,J=7,0-2,0Hz). Anal. Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> : C: 71,11 ; H: 5,18. Tr. : C: 71,15 ; H: 5,09. F°C 92. Rendement 88%.

#### carbométhoxy-2 (furyl-2)-2 méthoxy-6 dihydro-3,4 naphthalénone-1 **3c2**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1660 1735. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) : δ (ppm) 2,98-2,69 (m,4H), 3,73 (s,3H), 3,83 (s,3H), 6,15 (d,1H,J=3,3Hz),

6,30 (dd,1H,J=3,3-2,0Hz), 6,62 (d,1H,J=2,5Hz), 6,83 (dd,1H,J=9,0-2,5Hz), 7,50 (d,1H, J=2,0Hz), 8,08 (d,1H,J=9,0Hz). Anal. Calc. pour  $C_{17}H_{16}O_5$  : C: 68,00 ; H: 5,33. Tr. : C: 67,98 ; H: 5,27. F°C 88. Rendement 84%.

**carbométhoxy-2 (furyl-2)-2 diméthoxy-6,7 dihydro-3,4 naphthalénone-1 3c3**

IR ( $cm^{-1}$ ) : 1665 1740. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 3,00-2,66 (m,4H), 3,77 (s,3H), 3,91 (s,6H), 6,20 (d,1H,J=3,0Hz), 6,33 (dd,1H,J=3,0-2,0Hz), 6,63 (s,1H), 7,48 (d,1H, J=2,0Hz), 7,62 (s,1H). Anal. Calc. pour  $C_{18}H_{18}O_6$  : C: 65,45 ; H: 5,45. Tr. : C: 65,44 ; H: 5,42. F°C 94. Rendement 94%.

**carbométhoxy-2 (furyl-2)-2 benzosubérone-1 3d**

IR ( $cm^{-1}$ ) : 1675 1740. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 2,12-1,80 (m,2H), 2,86-2,43 (m,4H), 3,70 (s,3H), 6,43-6,26 (m,2H), 7,70-7,06 (m,5H). Anal. Calc. pour  $C_{17}H_{16}O_4$  : C: 71,83 ; H: 5,63. Tr. : C: 71,74 ; H: 5,61. F°C 113. Rendement 80%.

**carbométhoxy-2 (furyl-2)-2 diméthoxy-5,6 méthyl-3 indanone-1 3e**

IR ( $cm^{-1}$ ) : 1695 1740. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 1,48 (d,3H, J=7,0Hz), 3,70 (q,1H, J=7,0Hz), 3,66 (s,3H), 3,89 (s,3H), 3,97 (s,3H), 6,16 (dd,1H,J=3,0-2,0Hz), 6,57 (d,1H,J=3,0Hz), 6,88 (s,1H), 7,20 (s,1H), 7,35 (d,1H, J=2,0Hz). Anal. Calc. pour  $C_{18}H_{18}O_6$  : C: 65,45 ; H: 5,45. Tr. : C: 65,53 ; H: 5,46. F°C 128. Rendement 89%.

2. formation des (furyl-2)-2 cyclanones 1

a - (furyl-2)-2 cyclopentanone 1a, (furyl-2)-2 cyclohexanone 1b

*mode opératoire général*: Sous agitation, on chauffe à reflux pendant 5 heures un mélange de  $\beta$ -céto-ester 3, 0,5 mole de chlorure de lithium, 15 ml d'acide acétique et 6 ml d'eau dans 250 ml de N-méthyl pyrrolidone-2. Le dégagement gazeux dure environ 1 heure. Le mélange refroidi est versé dans 1 litre d'eau et extrait au toluène; la solution toluénique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée sous pression réduite. La distillation du résidu livre l' $\alpha$ -furyl-2 cyclanone 1 attendue.

La décarbométhoxylation, dans le cas de la série cyclopentanonique, s'accompagne de l'isolement d'un produit secondaire qui n'est autre que le  $\beta$ -cétoacide 4. Dans ce cas, la phase toluénique est soumise à l'action d'une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium. La couche aqueuse est décantée, et par passage en milieu acide à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique N, le  $\beta$ -cétoacide précipite; il est alors filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans le mélange éthanol-eau.

**(furyl-2)-2 cyclopentanone 1a**

IR ( $cm^{-1}$ ) : 1740. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 2,65-1,66 (m,6H), 3,35 (d,1H,J=8,0Hz), 6,05 (d,1H,J=3,0Hz), 6,05 (dd,1H, J=1,0-3,0Hz), 7,25 (d,1H, J=1,0Hz). Anal. Calc. pour  $C_9H_{10}O_2$  : C: 72,00 ; H: 6,66. Tr. : C: 71,89 ; H: 6,67. Eb (15mm Hg) 116.  $n_D^{21}$  1,5060. Rendement 48%.

**carboxy-2 (furyl-2)-2 cyclopentanone 4**

IR ( $cm^{-1}$ ) : 1665 2670 3020. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 2,85-1,45 (m,6H), 5,95 (d,1H,J=3,0Hz), 6,20 (dd,1H,J=3,0-2,0Hz), 7,25 (d,1H, J=2,0Hz), 12,00 (s,1H). Anal. Calc. pour  $C_{10}H_{10}O_4$  : C: 62,50 ; H: 5,20. Tr. : C: 62,39 ; H: 5,17. F°C 42. Rendement 15%.

**(furyl-2)-2 cyclohexanone 1b**

IR ( $cm^{-1}$ ) : 1715. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 2,60-1,55 (m,8H), 3,65 (dd,1H,J=10,0-5,0Hz), 6,10 (d,1H,J=3,0Hz), 6,26 (dd,1H, J=1,0-3,0Hz), 7,30 (d,1H, J=1,0Hz). Anal. Calc. pour  $C_{10}H_{12}O_2$  : C: 73,17 ; H: 7,31. Tr. : C: 73,12 ; H: 7,23. bp (10mm Hg) 125.  $n_D^{21}$  1,5091. Rendement 53%.

b - Autres dérivés:

Le protocole utilisé pour ces décarbométhoxylations est le même que précédemment à l'exception d'une modification des paramètres suivants:—Pour la série des dérivés des tétralones ainsi que pour la benzosubérone et la diméthoxy-5,6 indanone, on utilise le diméthylformamide. La quantité de chlorure de lithium est légèrement abaissée et correspond à un ratio de 1,2 par mole de  $\beta$ -céto-ester 3 de départ. L'augmentation du volume de solvant (150ml pour 0,1 mole) améliore significativement les rendements. Les proportions en acide acétique et en eau sont identiques. La (furyl-2)-2-tétralone-1 et la benzosubérone-1 sont distillées à partir du résidu, alors que les autres composés sont cristallisés dans l'éther éthylique.

Lorsque les conditions expérimentales utilisées pour les cyclanones simples sont appliquées dans la série de la tétralone monométhoxylée, on obtient le dérivé phénolique **5** correspondant. Celui-ci est isolé de la même manière que le  $\beta$ -cétacide **4**.

(furyl-2)-2 dihydro-3,4 naphthalénone-1 **1c1**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1685. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 2,73-2,15 (m,2H), 3,20-2,83 (m,2H), 3,90 (dd,1H,J=8,5-5,5Hz), 6,20 (d,1H,J=3,0Hz), 6,38 (dd,1H, J=3,0-2,0Hz), 7,70-7,13 (m,3H), 7,43 (d,1H, J=2,0Hz), 8,16 (dd,1H, J=7,5-1,5Hz). Anal. Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> : C: 79,24 ; H: 5,66. Tr. : C: 79,18 ; H: 5,67. Eb (13mm Hg) 185. n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,5870 . Rendement 72%.

(furyl-2)-2 méthoxy-6 dihydro-3,4 naphthalénone-1 **1c2**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1675. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 2,50-2,35 (m,2H), 3,05-2,95 (m,2H), 3,88 (dd,1H,J=8,5-5,5Hz), 3,85 (s,3H), 6,15 (d,1H,J=3,2Hz), 6,34 (dd,1H, J=3,2-2,0Hz), 6,73 (d,1H,J=2,5Hz), 6,85 (dd,1H,J=9,0-2,5Hz), 7,40 (d,1H, J=2,0Hz), 8,08 (d,1H, J=9,0Hz). Anal. Calc. pour C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> : C: 74,38 ; H: 5,78. Tr. : C: 74,35 ; H: 5,80. F°C 75. Rendement 80%.

(furyl-2)-2 diméthoxy-6,7 dihydro-3,4 naphthalénone-1 **1c3**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1665. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 2,63-2,23 (m,2H), 3,20-2,80 (m,2H), 3,93 (dd,1H,J=8,5-5,5Hz), 3,95 (s,3H), 3,95 (s,3H), 6,27 (d,1H,J=3,0Hz), 6,43 (dd,1H, J=3,0-2,0Hz), 6,77 (s,1H), 7,50 (d,1H,J=2,0Hz), 7,67 (s,1H). Anal. Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> : C: 70,58 ; H: 5,88. Tr. : C: 70,49 ; H: 5,94. F°C 112. Rendement 82%.

(furyl-2)-2 hydroxy-6 dihydro-3,4 naphthalénone-1 **5**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1665 3220. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>+CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D 5%, 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 2,63-2,21 (m,2H), 3,21-2,78 (m,2H), 4,00 (dd,1H,J=9,0-6,0Hz), 6,16 (d,1H,J=3,0Hz), 6,35 (dd,1H, J=3,0-1,0Hz), 6,71 (d,1H, J=1,0Hz), 6,80 (dd,1H,J=2,0-1,0Hz), 7,35 (d,1H,J=1,0Hz), 8,01(dd,1H,J=9,0-1,0). Anal. Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> : C: 73,68 ; H: 5,26. Tr. : C: 73,58 ; H: 5,19. F°C 159. Rendement 69%.

(furyl-2)-2 benzosubérone **1d**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1690. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 2,26-2,03 (m,4H), 3,07-2,90 (m,2H), 3,07-2,90 (dd,1H, J=8,0,6,0Hz), 6,38-6,20 (m,2H), 7,78-7,16 (m,5H). Anal. Calc. pour C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> : C: 79,64 ; H: 6,19. Tr. : C: 79,73 ; H: 6,25. bp (17mm Hg) 205. n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,5832 . Rendement 78%.

(furyl-2)-2 diméthoxy-5,6 méthyl-3 indanone-1 **1e**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1690. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 1,50 (d,3H, J=7,0Hz), 3,63-3,36 (m,2H), 3,91 (s,3H), 4,00 (s,3H), 6,40-6,25 (m,2H), 6,90 (s,1H), 7,20 (s,1H), 7,36 (d,1H, J=1,25Hz). Anal. Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> : C: 70,58 ; H: 5,88. Tr. : C: 70,59 ; H: 5,91. F°C 136. Rendement 75%.

(furyl-2)-2 hydroxy-6 méthoxy-5 méthyl-3 indanone-1 **6**

IR (cm<sup>-1</sup>) : 1690 3180. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) :  $\delta$  (ppm) 1,46 (d,3H, J=7,0Hz), 3,61-3,35 (m,2H), 3,88 (s,3H), 6,36-6,20 (m,2H), 6,68 (s large,1H), 7,00 (s,1H), 7,20 (s,1H), 7,35 (d,1H, J=1,25Hz). Anal. Calc. pour C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> : C: 69,76 ; H: 5,42. Tr. : C: 69,85 ; H: 5,36. F°C 131. Rendement 63%.

## REFERENCES

- (1). Duval O.; Gomès L.M. *Tetrahedron lett.*, **1988**, *29*, 3243.
- (2). (a) Takaya H.; Makino S.; Hayakawa Y.; Noyori R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1765.  
(b) Föhlich B.; Joachimi R. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1951.
- (3). Tanaka A. In "Topics in Furan Chemistry", J. Kovacs ed., Slovak Technical University, Proc. Symp. Furan Chem., 4th, **1983**, 65-74.
- (4). Gilchrist T.L.; Stanford J.E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1987**, 225.
- (5). Lee K.; Oh D.Y. *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 2977.
- (6). Pinhey J.; Roche E.G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1988**, 2421.
- (7). D'ascoli R.; D'auria M.; Piancatelli G.; Scettri A. *Tetrahedron*, **1979**, *35*, 2905.
- (8). (a) Krapcho A.P. *Synthesis*, **1982**, *10*, 805. (b) Krapcho A.P. *Ibid.*, **1982**, *11*, 893.
- (9). Mc Murry J.E. *Org. React.*, **1976**, *24*, 187.
- (10). Harrison I.T. *Chem. Commun.*, **1969**, 616.