

Journal of Organometallic Chemistry, 206 (1981) 139–147
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

OBTENTION DE TETRAHYDROFURANNES FONCTIONNALISES LORS DE L'ACTION DE REACTIFS ORGANOMETALLIQUES SUR DES γ,δ -EPOXYCETONES

MAURICE CHASTRETTE * et GEORGES P. AXIOTIS

Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A. au C.N.R.S. No. 689, Université Claude Bernard Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne (France)

(Reçu le 21 juillet 1980)

Summary

The reaction of organolithium and organomagnesium reagents with γ,δ -epoxy ketones affords functionalized tetrahydrofurans by intramolecular cyclisation of an intermediate addition alkoxide. This cyclization is regioselective: the formation of a tetrahydrofuran is always observed while the tetrahydropyran isomer is never obtained. The oxiran ring opening is stereospecific and occurs with inversion of configuration. However, addition of the organometallic reagent to the carbonyl function is of low stereoselectivity and cyclization affords the two *cis* and *trans* isomers of the tetrahydrofuran ring in an approximately 1/1 ratio.

Résumé

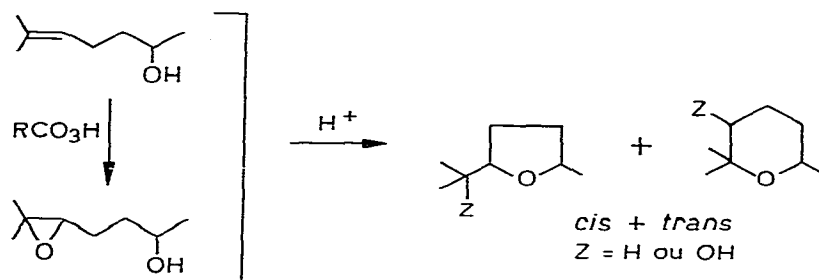
L'addition de réactifs organomagnésiens et organolithiens sur des γ,δ -époxy-cétones permet la synthèse de tétrahydrofurannes fonctionnalisés après cyclisation intramoléculaire de l'alcoolate intermédiairement formé. Cette cyclisation est régiosélective: dans tous les cas le cycle tétrahydrofurannique est obtenu et non pas son isomère tétrahydropyrannique. L'ouverture du cycle époxydique est stéréospécifique et se fait toujours avec inversion de configuration. Toutefois, l'addition du réactif organométallique sur le carbonyle n'est pas stéréosélective et par cyclisation on obtient au niveau du cycle tétrahydrofurannique les deux isomères dans des proportions sensiblement égales.

Introduction

Nous étudions dans le présent article l'action de différents réactifs organométalliques sur des γ,δ -époxy-cétones diversement substituées. Cette réaction

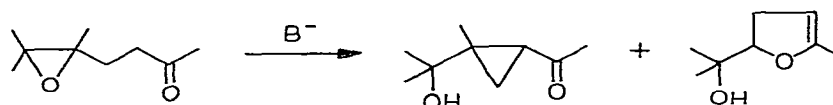
permet l'obtention de tétrahydrofurannes fonctionnalisés.

La synthèse de tels produits, qui font partie du squelette d'un grand nombre de produits naturels, a fait l'objet de nombreux travaux. Ainsi en présence d'un acide protique ou d'un acide de Lewis les penténols [1,2] ou les γ,δ -époxy-alcools [3 à 7] diversement substitués conduisent, suivant des réactions qui sont rarement stéréosélectives, à un mélange d'hétérocycles oxygénés à 5 ou à 6 chaînons (Schéma 1). Dans tous les cas, le plus petit cycle est majoritaire mais sa proportion dans le mélange réactionnel est en rapport avec la structure de l'alcool de départ.



SCHEMA 1

En milieu basique, les cyclisations analogues sont beaucoup moins exploitées. Mis à part quelques exemples de cyclisation d'alcoxyétains β -époxydés [8], on connaît surtout l'action de divers nucléophiles sur des cétones fonctionnalisées. Ainsi par exemple, les γ,δ -époxy-cétones conduisent sous l'action de diverses bases, à un mélange de dihydrofurannes et de cyclopropyl cétones hydroxylées dans des proportions qui dépendent du mode de substitution de la cétone de départ (Schéma 2) [9,10].



SCHEMA 2

D'autre part, l'addition de réactifs organomagnésiens sur des cétones bromées conduit après cyclisation à des hétérocycles oxygénés [11]. Cette réaction nécessite des conditions assez sévères puisqu'un chauffage prolongé dans le HMPT est nécessaire pour réaliser la cyclisation.

Nous avons montré [12] que l'emploi de cétones γ -tosylées permet d'améliorer les conditions de cyclisation. Ainsi, par action de divers réactifs organométalliques sur ces composés nous avons obtenu avec de bons rendements des tétrahydrofurannes substitués en opérant à température ambiante dans l'éther éthylique ou le THF.

Nous avons voulu étendre cette réaction aux γ -époxy-cétones dont la cyclisation permet l'obtention de tétrahydrofurannes fonctionnalisés. Il est en effet

connu que l'addition du bromure de phényl magnésium sur la diméthyl-2,2 époxy-4,5 phényl-1 pentanone-1 permet d'isoler après hydrolyse à froid l'époxyalcool correspondant [13]. Ceci implique la présence dans le milieu avant hydrolyse d'un époxyalcoolate qui pourrait subir une cyclisation intramoléculaire par attaque de l'alcoolate sur la fonction époxy.

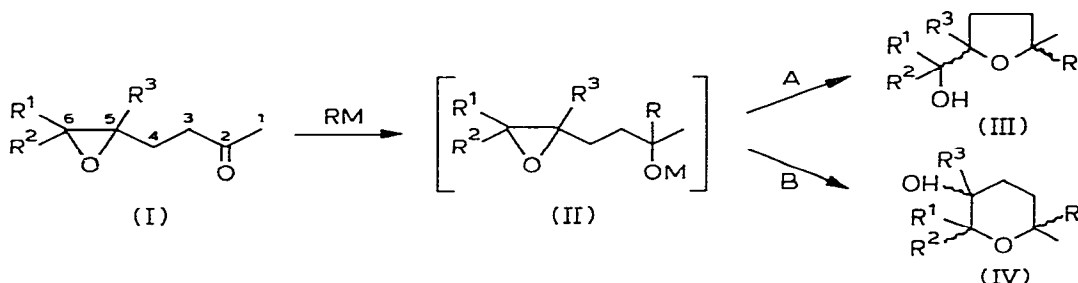
Dans cet article nous étudions plus précisément la régiosélectivité de la réaction de cyclisation, sa stéréosélectivité au niveau du cycle oxygéné formé et la stéréochimie de l'ouverture du cycle époxydique dans le cas où ce dernier possède deux carbones asymétriques.

Résultats et discussion

(1) Régiosélectivité de la cyclisation

Le tableau 1 indique les réactions que nous avons effectuées. Nous constatons que dans tout les cas seul le cycle tétrahydrofurannique III est obtenu et avec de bons rendements. Ce composé III se forme par addition du réactif organométallique RM sur la γ,δ -époxycétonne I suivie d'une cyclisation intramoléculaire de l'alcoolate II intermédiairement formé (Voie A, Schéma 3).

La cyclisation selon la voie B qui correspondrait à l'attaque de l'époxyde en position 6 n'est jamais observée même lorsque $R^1 = R^2 = H$ et $R^3 = CH_3$ (réaction 10 à 12). Ceci montre la régiosélectivité de la cyclisation et met en évidence l'intérêt de la méthode par rapport aux cyclisations en milieu acide qui ne sont pas régiosélectives et fournissent en général un mélange de composés III et IV.



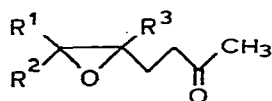
SCHEMA 3

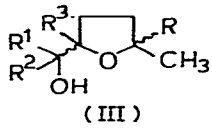
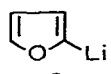
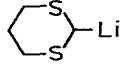
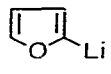
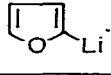
Dans le but de confirmer la structure du composé III et d'exclure la structure pyranique IV, nous avons effectué une étude en RMN soit en transformant les produits obtenus en trichloroacétyluréthane (réactions 1 à 6 et 10 à 12) soit en les oxydant en cétone (réactions 7 à 9).

(a) Transformation en uréthane (réactions 1 à 6 et 10 à 12). L'étude des trichloroacétyluréthane porte sur le déplacement chimique des protons en α de l'hydroxyle. La dérivation en uréthane introduit un effet de déblindage sur ce proton qui dépend de la classe de l'alcool [14]. La classe des alcools III et IV dépend du mode de cyclisation A ou B (Schéma 3):

Lorsque $R^1, R^2 = CH_3$, (réactions 1 à 6) nous observons un effet de déblindage d'environ 0.4 ppm pour le massif situé vers 3.8 ppm. Ceci est en accord avec une structure d'alcool tertiaire III et exclut par conséquent l'isomère pyranique IV.

TABLEAU 1

ACTION DE REACTIFS ORGANOMETALLIQUES RM (1.1 équivalent) SUR DES γ,δ -ÉPOXYCÉTONES I (1 équivalent)

Réaction	R ¹	R ²	R ³	RM	Rendements ^b en	
					 (III)	
1	CH ₃	CH ₃	H	VinylMgBr	75	
2	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅ MgBr	75	
3	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅ MgBr	71	
4	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅ Li	70	
5	CH ₃	CH ₃	H		75	
6	CH ₃	CH ₃	H		75	
7	CH ₃	H ^a	H	C ₂ H ₅ MgBr	72	
8	CH ₃	H	H	CH ₃ Li	70	
9	CH ₃	H	H		69	
10	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅ MgBr	58	
11	H	H	CH ₃	CH ₃ Li	60	
12	H	H	CH ₃		52	

^a Les réactions 7, 8 et 9 ont été effectuées sur un mélange *thréo*/*érythro* 85/15. Nous observons les cycles III *érythro*/*thréo* dans le rapport 85/15. ^b Rendements en produits isolés basés sur l'époxycétone I.

Un effet analogue est observé lorsque R¹, R² = H (réactions 10 à 12). Le déblindage observé est toujours supérieur à 0.7 ppm et est en accord avec la structure d'un alcool primaire III et non d'un alcool tertiaire IV.

(b) *Oxydation en cétone (réactions 7 à 9)*. Dans ces essais, les deux modes de cyclisation A ou B fournissent des alcools secondaires. La méthode précédente ne permet donc pas de trancher entre les deux structures. Par contre, par oxy-

dation le composé III fournit V et le composé IV fournirait VI dont le spectre RMN serait fondamentalement différent de celui de V :



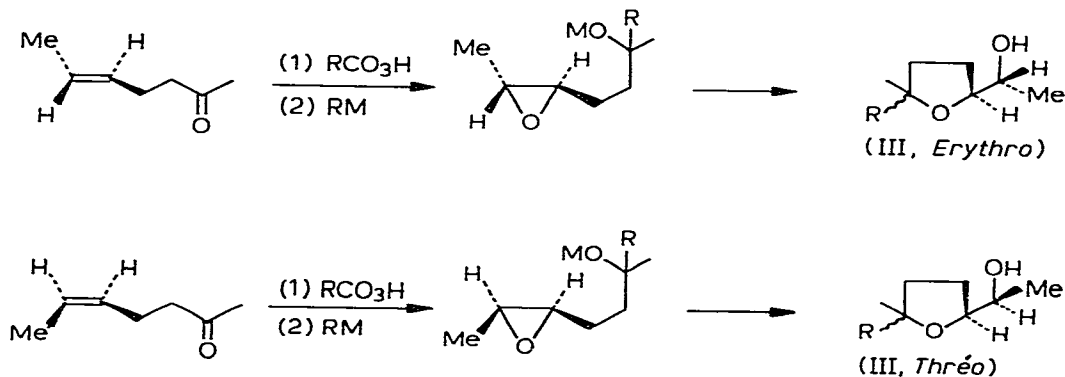
Dans tout les cas le spectre RMN du produit oxydé est en accord avec la structure V. Notons en outre que les spectres de masse des composés III viennent à l'appui de ces résultats. En effet, nous observons dans tous les cas un pic à ($M - 45$) avec une abondance relative supérieure à 90%. Ce fragment ne peut se former qu'à partir du produit III.

(2) Stéréosélectivité de la cyclisation

L'examen du produit des réactions en CPV sur colonne capillaire lorsque R n'est pas un groupement méthyle, a permis de mettre en évidence l'existence au niveau du cycle tétrahydrofurannique de deux isomères *cis* et *trans* dans des proportions sensiblement égales. La stéréosélectivité de la cyclisation, dépend évidemment de la stéréosélectivité de l'addition du réactif organométallique sur la fonction carbonyle. Or, cette stéréosélectivité est certainement faible dans le cas des modèles choisis.

(3) Stéréochimie de l'ouverture du cycle époxydique

Les tétrahydrofurannes III obtenus dans le cas où $R^1, R^3 = H$; $R^2 = CH_3$ ont trois carbones asymétriques. En plus des deux isomères *cis* et *trans* que nous observons au niveau du cycle, nous avons remarqué que l'époxy *S,S* + *R,R* (*thréo*), obtenu à partir de la cétone éthylénique *trans*, fournit uniquement l'isomère *érythro* de III tandis que l'époxyde *S,R* + *R,S* (*érythro*), provenant de la cétone *cis*, fournit uniquement le composé III *thréo* (Schéma 4).



SCHEMA 4

Lors de la cyclisation d'alcoxyétains β -époxydés, le même phénomène est observé [15]. La réaction est stéréospécifique et elle se fait avec inversion de con-

figuration, un diastéréoisomère donné de l'époxyde fournissant un seul diastéréoisomère de l'hétérocycle oxygéné.

Les configurations relatives que nous avons attribuées à ces alcools sont en accord avec les observations citées dans la littérature concernant la configuration de composés semblables. Ainsi nous avons aussi observé que: En CPV sur colonne polaire, le temps de rétention de l'isomère *thréo* est inférieur à celui de l'isomère *érythro* [2,16,17] et, en RMN, le proton porté par le carbone hydroxylique est plus déblindé pour l'isomère *érythro* que pour l'isomère *thréo* [2,16].

Conclusion

L'action de composés organomagnésiens et organolithiens sur des γ,δ -époxy-cétones diversement substituées permet la synthèse de cycles tétrahydrofuranniques fonctionnalisés. La réaction est générale quelque soit le mode de substitution du cycle époxydique.

Par rapport aux cyclisations en milieu acide, elle présente l'avantage de l'introduction du substituant R dans une étape suivant l'époxydation. Ceci permet l'introduction d'un grand nombre de substituants et notamment des substituants sensibles en milieu acide (réaction 6).

La cyclisation est totalement régiosélective puisque quelque soit le mode de substitution de l'époxyde, le plus petit cycle est toujours obtenu. Lorsque le cycle époxydique possède deux carbones asymétriques l'ouverture par l'alcoolate métallique est stéréospécifique et elle se fait avec inversion de configuration.

Cependant par suite du manque de stéréosélectivité de l'addition du réactif organométallique sur le carbonyle, les deux isomères *cis* et *trans* par rapport au cycle tétrahydrofurannique sont obtenus dans des proportions comparables.

Partie expérimentale

Réactifs

La méthyl-6 heptène-5 one-2 est commerciale (Aldrich). L'heptène-5 one-2 (*trans/cis*, 85/15) et la méthyl-5 hexène-5 one-2 ont été préparées à partir des chlorures correspondants et l'acétylacétone selon [18].

L'époxydation de ces cétones est effectuée selon [19]. Les rendements en époxydes (que nous avons directement employés pour les diverses réactions sans purification ultérieure) sont de l'ordre de 70–85%.

Les réactifs organomagnésiens sont préparés dans le THF selon les conditions habituelles. Nous avons utilisé le phényllithium et le méthyllithium commerciaux. Le furyllithium est préparé dans l'éther éthylique selon [20]. L'éther éthylique et le THF nécessaires pour les différentes réactions ont été distillés et stockés sur sodium filé.

Modes opératoires

(1°) Toutes les opérations ont été effectuées sous atmosphère d'azote dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique d'un réfrigérant surmonté d'une gaine à chlorure de calcium et d'une ampoule de coulée. Dans

le ballon contenant 20 mmol d'époxycétone I dans environ 20 ml de solvant (THF pour les magnésiens, éther éthylique pour les lithiens) et refroidi à -15°C , on verse goutte à goutte la solution du réactif organomagnésien dans le THF (22 mmol) ou la solution de réactif organolithien. On laisse monter la température lentement et on agite 12 h environ à température ambiante. La solution est ensuite refroidie à 0°C et hydrolysée par environ 20 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther éthylique et neutralisation, la solution est séchée sur sulfate de magnésium, le solvant évaporé et le mélange analysé.

(2°) L'oxydation des alcools des réactions 6 à 9 en cétone a été effectuée par une solution aqueuse d'acide sulfurique et de bichromate de sodium selon [21] ou par le chlorochromate de pyridinium dans le dichlorométhane selon [22].

(3°) La transformation des alcools des autres réactions en trichloroacétyluréthanes a été effectuée par addition de quelques gouttes de trichloroacétylisocyanate dans le tube RMN contenant le produit dans le deutériochloroforme [14].

Analyse des produits

Ils ont été analysés par CPV à l'aide d'un appareil Intersmat IGC 12M à catharomètre (phase stationnaire DEGS, Carbowax 20M ou SE30, températures: colonne 120 à 180°C , injecteur et détecteur 220°C).

Tous les mélanges réactionnels ont été distillés sur Vigreux. Les rendements indiqués concernent des produits purs isolés et sont basés sur l'époxycétone I.

Les différents isomères *cis* et *trans* ont été identifiés par CPV à l'aide d'un appareil Packard 417 à colonne capillaire (Phase stationnaire Carbowax 20M, 25 mètres, températures: colonne 120 à 160°C , injecteur et détecteur 200°C).

La séparation des isomères *érythro* et *thréo* des réactions 7 à 9 a été effectuée par CPV préparative à l'aide d'un appareil Varian 920 (Phase stationnaire DEGS, Carbowax 20M, températures: colonne 140 à 180°C , injecteur et détecteur 240°C , débit 50 à $70\text{ cm}^3/\text{min}$).

Identification des produits

Les températures sont données non corrigées. Les principales bandes d'absorption en infrarouge sont données en cm^{-1} . Les spectres RMN ont été enregistrés à 80 MHz dans le deutériochloroforme à l'aide d'un appareil BRUKER WP-80 CW. Nous donnons successivement la valeur de δ en ppm, la multiplicité du signal, la valeur de l'intégration et la nature des protons des mélanges (*cis* + *trans*). Pour les spectres de masse nous indiquons les principaux fragments et leur abondance relative.

Méthyl-2, vinyl-2, (méthyl-1 hydroxy-1 éthyl)-5 tétrahydrofuranne. Eb. $78^{\circ}\text{C}/13\text{ mmHg}$ (lit. [4] Eb. $80-89^{\circ}\text{C}/12\text{ mmHg}$). IR: 3460; 3100; 1640; 1160–1000. RMN: 1.15 (s, 3, CH_3); 1.25 (s, 3, CH_3); 1.37 (s, 3, CH_3); 1.85 (m, 4, CH_2); 2.10 (m, 1, OH); 3.80 (m, 1, H en α de l'oxygène); 5.10 (m, 2, $=\text{CH}_2$); 5.85 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

Méthyl-2, éthyl-2, (méthyl-1, hydroxy-1 éthyl)-5 tétrahydrofuranne. Eb. $76^{\circ}\text{C}/13\text{ mmHg}$. IR: 3450; 1180–1040. RMN: 0.90 (t, 3, CH_3); 1.12 (s, 3, CH_3); 1.17 (s, 3, CH_3); 1.20 (s, 3, CH_3); 1.57 (q, 2, CH_2); 1.75 (m, 4, CH_2); 2.15 (m, 1, OH); 3.75 (m, 1, H en α de l'oxygène) (lit. [4] même spectre).

Méthyl-2 phényl-2 (méthyl-1 hydroxy-2 éthyl)-5 tétrahydrofuranne. Eb. 98°C/0.1 mmHg. IR: 3420; 3060; 1170—1030. RMN: 1.15 et 1.20 (s, 3, CH₃, 2 isomères); 1.27 et 1.32 (s, 3, CH₃, 2 isomères); 1.50 et 1.52 (s, 3, CH₃, 2 isomères); 2.00 (m, 5, CH₂ et OH); 3.75 (m, 1, H en α de l'oxygène); 7.35 (m, 5, H arom). Masse: 205, 13%; 162, 33.4%; 161, 24.7%; 143, 20.4%; 118, 100%. Analyse: Trouvé: C, 76.52; H, 9.23. C₁₄H₂₀O₂ calc.: C, 76.32; H, 9.15%.

(Furyl-2)-2, méthyl-2 (méthyl-1 hydroxy-1 éthyl)-5 tétrahydrofuranne. Eb. 87°C/0.4 mmHg. IR: 3450; 1160—1000; 735. RMN: 1.15 et 1.18 (s, 3, CH₃, 2 isomères); 1.25 (s, 3, CH₃); 1.60 (s, 3, CH₃); 2.12 (m, 5, CH₂ et OH); 3.97 (m, 1, H en α de l'oxygène); 6.15 (m, 2, H furanne); 7.15 (m, 1, H furanne). Masse: 210, 5%; 195, 3.4%; 151, 12.5%; 108, 100%. Analyse: Trouvé: C, 68.22; H, 8.70. C₁₂H₁₈O₃ calc.: C, 68.54; H, 8.63%.

Méthyl-2 (2-dithienyl-1,3)-2 (méthyl-1 hydroxy-1 éthyl)-4 tétrahydrofuranne. Eb. 142°C/0.2 mmHg. IR: 3450; 1180—1030. RMN: 1.10 et 1.15 (s, 3, CH₃, 2 isomères); 1.20 et 1.25 (s, 3, CH₃, 2 isomères); 1.37 (s, 3, CH₃); 2.00 (m, 7, CH₂ et OH); 2.87 (m, 4, CH₂—S); 3.82 (m, 1, H en α de l'oxygène); 5.20 et 5.22 (s, 1, H en α des soufres, 2 isomères). Masse: 262, 7.1%; 247, 3.5%; 143, 82%; 120, 100%; 85, 60.7%. Analyse: Trouvé: C, 54.95; H, 8.50; O, 12.49. C₁₂H₂₂S₂O₂ calc.: C, 54.92; H, 8.45; O, 12.19%.

Ethyl-2 méthyl-2 (hydroxy-1 éthyl)-5 tétrahydrofuranne. Eb. 88°C/12 mmHg. IR: 3450; 1160—1020. RMN (*thréo*): 0.87 (t, 3, CH₃); 1.10 (d, 3, CH₃); 1.15 (s, 3, CH₃); 1.65 (m, 6, CH₂); 2.45 (s, 1, OH); 3.57 (m, 2, H en α des oxygènes). (*érythro*): 0.90 (t, 3, CH₃); 1.12 (d, 3, CH₃); 1.20 (s, 3, CH₃); 1.63 (m, 6, CH₂); 2.30 (s, 1, OH); 3.82 (m, 2, H en α des oxygènes). Masse: 143, 5.8%; 129, 17.5%; 113, 100%; 95, 90.7%. Analyse: Trouvé: C, 67.91; H, 11.30. C₉H₁₈O₂ calc.: C, 68.31; H, 11.47%.

Diméthyl-2,2 (hydroxy-1, éthyl)-5 tétrahydrofuranne. Eb. 102°C/15 mmHg. IR: 3420; 1160—1020. RMN (*thréo*): 1.15 (d, 3, CH₃); 1.25 (s, 6, CH₃); 1.80 (m, 4, CH₂); 2.50 (s, 1, OH); 3.67 (m, 2, H en α des oxygènes). (*érythro*): 1.15 (d, 3, CH₃); 1.27 (s, 6, CH₃); 1.80 (m, 4, CH₂); 2.45 (s, 1, OH); 3.93 (m, 2, H en α des oxygènes). Masse: 144, 2.5%; 129, 5%; 99, 100%; 81, 93%; 71, 2.43%. Analyse: Trouvé: C, 66.69; H, 11.10. C₈H₁₆O₂ calc.: C, 66.63; H, 11.18%.

(Furyl-2)-2 méthyl-2 (hydroxy-1 éthyl)-5 tétrahydrofuranne. Eb. 100°C/0.2 mmHg. IR: 3430; 3100; 1160—1000; 740. RMN (*thréo*): 1.20 (d, 3, CH₃); 1.60 (s, 3, CH₃); 2.12 (m, 5, CH₂ et OH); 3.85 (m, 2, CH—OH); 6.25 (m, 2, H furanne); 7.37 (m, 1, H furanne); (*érythro*): 1.15 (d, 3, CH₃); 1.61 (s, 3, CH₃); 2.12 (m, 5, CH₂ et OH); 4.02 (m, 2, CH—OH); 6.25 (m, 2, H furanne); 7.37 (m, 1, H furanne). Masse: 196, 59%; 181, 27%; 151, 99%; 133, 57.6%; 123, 47%; 108, 100%; 95, 83.5%. Analyse: Trouvé: C, 66.95; H, 8.32. C₁₁H₁₆O₃ calc.: C, 67.32; H, 8.32%.

Diméthyl-2,5 éthyl-2 hydroxyméthyl-5 tétrahydrofuranne. Eb. 109°C/15 mmHg. IR: 3440; 1140—1030. RMN: 0.93 (t, 3, CH₃); 1.22 (s, 3, CH₃); 1.27 (s, 3, CH₃); 1.83 (m, 7, CH₂ et OH); 3.40 (s, 2, CH₂—OH). Masse: 127, 100%; 109, 46.3%; 84, 17%.

Triméthyl-2,2,5 hydroxyméthyl-5 tétrahydrofuranne. Eb. 106°C/16 mmHg. IR: 3430; 1140—1050. RMN: 1.23 (s, 3, CH₃); 1.26 (s, 3, CH₃); 1.32 (s, 3, CH₃); 1.75 (m, 4, CH₂); 2.15 (s, 1, OH); 3.42 (s, 2, CH₂—O). Masse: 129, 3.5%; 113, 100%; 95, 21.8%. Analyse: Trouvé: C, 66.34; H, 11.39. C₈H₁₆O₂ calc.: C, 66.63; H, 11.18%.

Diméthyl-2,5 (furyl-2)-2 hydroxyméthyl-5 tétrahydrofuranne. Eb. 86°C/0.15 mmHg. IR: 3430; 3050; 1180—1010. RMN: 1.12 (s, 3, CH₃); 1.52 (s, 3, CH₃); 2.15 (m, 4, CH₂); 2.50 (s, 1, OH); 3.50 (s, 2, CH₂—OH); 6.20 (m, 2, H furanne); 7.30 (m, 1, H furanne). Masse: 196, 13%; 181, 7.5%; 165, 100%; 147, 20.4%; 108, 33.4%. Analyse: Trouvé: C, 66.81; H, 8.05. C₁₁H₁₆O₃ calc.: C, 67.32; H, 8.22%.

Acétyl-5 méthyl-2 éthyl-2 tétrahydrofuranne. Eb. 84°C/12 mmHg. IR: 1710; 1140—1040. RMN: 0.87 et 0.90 (t, 3, CH₃, 2 isomères); 1.20 et 1.25 (s, 3, CH₃, 2 isomères); 1.75 (m, 6, CH₂); 2.20 (s, 3, CH₃); 4.17 (m, 1, H en α de l'oxygène). Masse: 156, 2.9%; 113, 30.4%; 99, 50.8%; 43, 100%.

Acétyl-5 diméthyl-2,2 tétrahydrofuranne. Eb. 75°C/12 mmHg. IR: 1708; 1150—1070. RMN: 1.27 (s, 3, CH₃); 1.32 (s, 3, CH₃); 1.85 (m, 4, CH₂); 2.20 (s, 3, CH₃); 4.37 (t, 1, H en α de l'oxygène). Masse: 142, 5%; 127, 2.5%; 99, 84%; 81, 96%; 43, 100%.

Acétyl-5 méthyl-2 (furyl-2)-2 tétrahydrofuranne. Eb. 68°C/0.15 mmHg. IR: 3110; 1705; 1170—1010. RMN: 1.60 et 1.63 (s, 3, CH₃, 2 isomères); 2.20 (m, 4, CH₂); 2.25 et 2.28 (s, 3, CH₃—CO, 2 isomères); 4.40 (m, 1, CH); 6.25 (m, 2, H furanne); 7.30 (m, 1, H furanne). Masse: 194, 9.4%; 151, 90.6%; 126, 73.4%. 111, 100%; 83, 73.4%.

Bibliographie

- (a) V. Spéziale, J. Roussel et A. Lattes, *J. Heterocyclic Chem.*, 11 (1974) 771; (b) V. Spéziale, Thèse d'Etat, 1978, No. 846, Toulouse, France.
- R. Amouroux, F. Chastrette et M. Chastrette, *J. Heterocyclic Chem.*, à paraître.
- M. Mousseron, M. Mousseron-Canet et C. Levallois, *C.R. Acad. Sci.*, (a) 251 (1960) 14; (b) 253 (1961) 1386; (c) M. Mousseron-Canet et C. Levallois, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1339.
- D. Felix, A. Malera, J. Seibl et E. Kovats, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1513.
- T. Kamentani, H. Nemoto et K. Fukumoto, *Bioorg. Chem.*, 7 (1978) 215.
- (a) J. Nakata, E. Schmid, B. Vranesic, M. Okigawa, T. Smith-Palmer et Y. Kishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2933; (b) T. Fukuyama, B. Vranesic, D.P. Negri et Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2471; (c) G. Schmid, T. Fukuyama, K. Akasaka et Y. Kishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 259; (d) T. Fukuyama, C.L.G. Wang et Y. Kishi, *ibid.*, 101 (1979) 260; (e) T. Fukuyama, K. Akasaka, D.S. Karanewsky, C.L.G. Wang, G. Schmid et Y. Kishi, *ibid.*, 101 (1979) 262.
- E. Klein, H. Farnow et W. Rojahn, *Ann.*, 675 (1974) 73.
- J.P. Bats, J. Moulines et J.C. Pommier, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 2249.
- B.A. Ershov, O.A. Ermakov, Z.G. Leus et T.I. Temnikova, *Zh. Org. Khim.*, 5 (1969) 1190.
- Y. Gaoni, *Israel J. Chem.*, 9 (1971) 63.
- J.C. Combret, M. Larcheveque et Y. Leroux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3501.
- M. Chastrette et G.P. Axiotis, *C.R. Acad. Sci.*, 290 (1980) 305.
- A. Haller et Ramart-Lucas, *C.R. Acad. Sci.*, 159 (1914) 146.
- V.W. Goodlett, *J. Anal. Chem.*, 37 (1965) 431.
- M. Hospital, F. Leroy, J.P. Bats et J. Moulines, *Cryst. Struct. Commun.*, (1978) 309.
- G. Descotes et A. Lailly, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 721.
- Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 742.
- F. Barbot, D. Mesnard et L. Miginiac, *Org. Prep. Proc. Int.*, 10 (1978) 261.
- W.K. Anderson et T. Veyssoglu, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 2267.
- V. Ramanathan et R. Levine, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1216.
- H.C. Brown, C.P. Garg, Kwang-Ting-Liu, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 387.
- E.J. Corey et J.W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2647.