

Marie-Catherine Benhamou, Guita Etemad-Moghadam, Vincent Spéziale et Armand Lattes

Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. au CNRS No. 264, Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

Reçu le 5 Septembre 1977

La réaction de réduction-oxydation appliquée à des composés organomercuriques hétérocycliques oxygénés permet la fonctionnalisation de ces hétérocycles. Des alcools tétrahydrofurfuryliques sont ainsi obtenus.

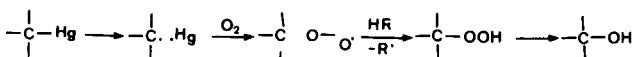
J. Heterocyclic Chem., 15, 1313 (1978)

Introduction.

Après la mise au point au laboratoire des réactions d'aminomercuration et d'oxymercuration intramoléculaires (1,2,3), nous nous sommes proposés d'utiliser les organomercuriques obtenus afin d'introduire un groupement fonctionnel dans la molécule hétérocyclique. Les résultats que nous rapportons ici sont relatifs à la fonctionnalisation d'hétérocycles oxygénés.

Pour réussir une telle fonctionnalisation, il nous a semblé que la meilleure façon était d'utiliser le clivage radicalaire facile de la liaison $\text{C}-\text{Hg}$, par irradiation ultraviolette ou par réduction chimique.

Le radical carboné formé fixe l'oxygène moléculaire et le produit final de la réaction est un alcool.



- La méthode photochimique, bien que conduisant à l'alcool a dû être abandonnée en raison de la formation de nombreux produits secondaires.

- La méthode de réduction-oxydation, mise au point par Hill et Whitesides (4) dans le cas de composés linéaires et cycliques, a donné de bons résultats au cours d'essais préliminaires, aussi l'avons-nous retenue et adaptée au cas particulier des hétérocycles.

Choix des composés:

Le choix des composés a tenu compte de plusieurs impératifs:

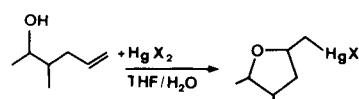
- obtention facile des organomercuriques afin d'étudier l'influence des différents facteurs sur leur oxydation.
- recherche de la régiosélectivité de la réaction, en prenant des substrats susceptibles de donner des hétérocycles à cinq ou à six chaînons.
- étude de la stéréosélectivité du processus, menée à partir de mélanges de diastéréoisomères connus, afin de détecter d'éventuels réarrangements au cours de la réaction de réduction-oxydation. Nous avons en effet signalé de tels réarrangements au cours de la réduction de certains des organomercuriques utilisés ici (3).
- extension à des composés polycycliques dont le squelette se rencontre dans de nombreux produits naturels (cas du

composé **7** dont le squelette se retrouve dans les morphiniques).

Ces différentes raisons expliquent le choix des composés organomercuriques **1** à **7** synthétisés.

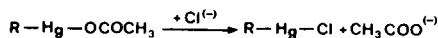
Synthèse des composés organomercuriques.

Les composés monocycliques et bicycliques **1** à **6** ont été préparés par oxymercuration cyclisante à partir des alcools éthyléniques correspondants, suivant la réaction (2,3):



Le composé tricyclique **7** a été synthétisé à partir du phénol orthoallylique correspondant, lui-même obtenu en quatre étapes à partir de la cyclohexène-2 one-1 (5,6).

Le tableau 1 rassemble les différents produits synthétisés. Les chloromercuriques ont été obtenus soit directement par action du chlorure mercurique, soit par une réaction d'échange à partir des acétoxymercuriques:



Fonctionnalisation par réduction-oxydation.

Cette fonctionnalisation a été réussie grâce à la réaction de réduction-oxydation de Hill et Whitesides (4), par action du borohydrure de sodium sur l'organomercurique en présence d'oxygène. Le tableau 2 rassemble les résultats obtenus.

Les composés aromatiques **4** et **5** et le composé tricyclique **7** ont donné de mauvais résultats. Ainsi, nous n'avons pu procéder qu'à la réaction de démercuration-réduction de **7** par le borohydrure de sodium, ou de deutérialisation par le borodeutérure de sodium. Dans ce dernier cas, on voit l'intérêt de cette méthode pour l'introduction sélective d'un deutérium.

TABLEAU I - Composés organomercuriques.

N°	Composés Organomercuriques	Rendements (%)		Caractéristiques Physiques Rapport cis/trans	
		X=oAc	X=Cl	X = oAc	X = Cl
1		70 1a	90 ⁺ 1b	Cristaux blancs F = 49-50°	Huile
2		65 2a	90 ⁺ 2b	Cristaux blancs F = 42-43° 55/45	Huile 58/42
3			75 3b		Cristaux blancs F = 68-69° 68/32
4			60 4b		Cristaux blancs F = 96-97° 92/8
5			81 5b	Cristaux blancs F = 79-81°	Cristaux blancs F = 138-140°
6		75 6a	95 ⁺ 6b	Cristaux blancs F = 70-72° 26/74	Cristaux blancs F = 110-112° 26/74
7		76 7a	75 ⁺ 7b	Cristaux blancs F = 127-128°	Cristaux blancs F = 86-88°

* Les rendements indiqués sont ceux de la réaction d'échange. Ils sont calculés à partir de l'acétoxymercure.

Le comportement décevant des composés aromatiques nous semble lié à l'instabilité particulière de ce type d'hétérocycles. Cependant, dans le cas où un bon rendement a été observé (exemple le composé 3), nous avons pu montrer que l'addition de benzène au milieu, pendant l'oxydation, diminue la vitesse de la réaction et le rendement global.

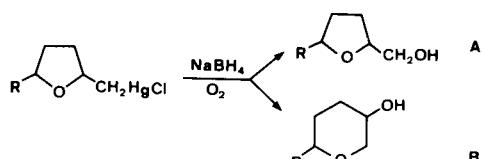
Il est possible que, dans ces cas, les systèmes aromatiques solvatent de façon inter ou intramoléculaire les radicaux et limitent l'oxydation.

Néanmoins, il semble que le facteur dominant soit une plus grande facilité de tels systèmes à donner lieu à la réaction inverse d'ouverture de l'hétérocycle, soit à l'étape d'oxydation, soit à celle d'hydrolyse. Une étude systématique est actuellement en cours dans le but d'optimiser le processus.

Régiosélectivité.

Des rearrangements ayant été observés lors de la réaction de réduction de chloromercuriques (3), nous avons été amenés à vérifier la structure des hétérocycles synthétisés.

La réaction de réduction-oxydation des chloromercuriques tétrahydrofuranniques peut conduire, par un réarrangement, à deux structures isomères A et B ou à un mélange de ces deux structures.



Pour lever toute ambiguïté sur ces deux formes d'hétérocycles possibles, nous avons effectué une étude ir et de rmn ¹³C sur le tétrahydrofurane-2 méthanol (Forme A, R = H), produit commercial, et sur le tétrahydropyrannol-3 (Forme B, R = H) que nous avons synthétisé (7,8), afin de déterminer les différences existant entre ces deux structures.

Dans le cas de composés monocycliques, la structure des alcools obtenus a été déterminée d'une part à partir des résultats trouvés en littérature (9,10) et d'autre part par une étude similaire ir et de rmn ¹³C. Cette étude nous a permis de conclure, dans tous les cas, à la

TABLEAU 2 - Produits de réduction et de réduction-oxydation

N°	Hétérocycles démercureés	Rendement (%)	Rapport des deux diastéréoisomères	Caractéristiques physiques
8		10	isolé par cpv	
9		20	isolé par cpv 57-43	
10		40	60-40	Eb ₂ = 60-65° Litt.(9) Eb ₁₁ = 91-92°
11		25	90-10	Eb ₁₀ = 140-145° Litt.(10) Eb ₂₀ = 160°
12		60	isolé par cpv 36-64	
13		45	isolé par cpv	
14		40	isolé par cpv	

structure à cinq chaînons, et par conséquent à la formations d'alcools tétrahydrofurfuryliques isomères.

Ces résultats ont été étendus au composé bicyclique **12** et nous ont permis de constater la formation unique d'alcool à cinq chaînons existant sous deux formes diastéréoisomères (ν_{OH} liée = 3597 cm^{-1}) alors que lors de la réaction de démercuration-réduction du chloromercurique, un mélange de formes à cinq et à six chaînons d'hétérocycles démercureés était obtenu (3).

La structure du tricycle **7** a été démontrée par rmn. La réduction de l'acétoxymercure par le borodeutérure de sodium permet de remplacer de façon sélective le groupement acétoxymercure par le deutérium, et ainsi d'étudier les déplacements chimiques et les constantes de couplage du produit deutérié **14** (tableau 2).

La valeur de $J_{H_1-H_2}$ (7 Hz) prouve la formation d'un cycle à cinq chaînons, alors qu'un cycle à six chaînons exigerait un couplage longue distance du type W ayant une valeur $J_{H_1-H_2} \approx 1,3-1,8\text{ Hz}$.

Steréosélectivité.

La plupart des hétérocycles sont constitués d'au moins deux diastéréoisomères décelables au niveau des organomercuriques par les spectres de rmn (^1H , ^{13}C ou ^{199}Hg),

et au niveau des alcools synthétisés par chromatographie en phase vapeur sur colonne Carbowax et rmn ^{13}C .

Dans ce dernier cas, chaque fois que l'attribution des configurations a pu être faite (produits **10** et **11**), elle a montré que la réduction-oxydation s'effectuait toujours avec rétention de configuration.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés au banc chauffant Kofler. Les chromatogrammes en phase vapeur ont été réalisés au moyen des appareils Intersmat IGC 15 sur colonnes Carbowax 20 M acide téréphthalique 20%, 6 pieds, Ucon Polar, 6% potasse, 5 pieds, SE 30 5%, 10 pieds dans un but analytique, et Varian Aérograph modèle 705 sur colonne Carbowax 20 M acide téréphthalique 20%, 10 pieds dans un but préparatif.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin Elmer 337 pour les vérifications de routine et sur un spectrophotomètre Beckman ir 20 A pour des mesures plus précises; celles-ci ont été réalisées en dilution dans le tétrachlorure de carbone, dans des cuves de 1 cm, à une concentration de $5,10^{-3}\text{ M}$.

Les spectres de rmn ont été effectués à l'aide des appareils Varian T 60 et Caméca 250 MHz en ce qui concerne le proton, Caméca 250 MHz pour le carbone 13 et Bruker 90 MHz pour le mercure 199. Les déplacements chimiques sont exprimés, dans le cas du proton et du carbone 13, par rapport au TMS pris comme référence interne et pour le mercure 199 par rapport au diméthylmercure pris comme référence externe. La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet.

1. Synthèse des alcools éthyéniques.

A. Préparation des alcools γ - δ éthyéniques et de l'allyl-2 cyclohexanol *trans*.

Les alcools éthyéniques, dont la mercuration conduit aux composés monocycliques et bicyclique **2**, **3**, **4** et **6**, ont été préparés suivant (2) et (3).

Le pentène-4 ol-1 et l'allyl-2 phénol dont la mercuration conduit aux composés **1** et **5** sont commerciaux.

B. Préparation du méthoxy-6 cyclohexène-2 yl-2 phénol.

a. Synthèse du cyclohexène-2 ol-1.

On ajoute, goutte à goutte, et en agitant 0,1 mole (9,6 g) de cyclohexene-2 one-1 à une suspension de 0,15 mole (5,7 g) d'aluminohydride de lithium dans 1 l d'éther anhydre, puis on chauffe la solution à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, l'excès de réducteur et le complexe de réduction sont détruits par l'addition très lente d'un minimum d'eau distillée. Le précipité est lavé à l'éther, les phases organiques regroupées sont séchées sur sulfate de sodium anhydre. L'évaporation du solvant permet d'obtenir le produit pur (7,55 g); rendement: 77%; rmn (tétrachlorure de carbone) δ ppm: 5,70 (m, 2H, CH=CH), 4,05 (m, 1H, CH), 1,65 (m, 6H, $(\text{CH}_2)_3$); ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 3350 (OH), 1640 (C=C).

Anal. Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$: C, 73,5; H, 10,2. Trouvé: C, 73,4; H, 10,4.

b. Synthèse du chloro-3 cyclohexène.

A 0,11 mole (6,9 g) de trichlorure de phosphore, refroidi par de la glace, on ajoute une solution de 0,29 mole (8,5 g) de cyclohexene-2 ol-1 dans 2,3 ml de pyridine (5). Le mélange est agité pendant plusieurs heures à température ambiante. La phase

organique, en solution éthérale, est lavée plusieurs fois à l'eau puis séchée sur carbonate de sodium anhydre. L'évaporation de l'éther permet d'obtenir le dérivé chloré pur (7 g); rendement: 69%; rmn (tétrachlorure de carbone) δ ppm: 5,85 (m, 2H, CH=CH), 4,5 (m, 1H, CH), 1,8 (m, 6H, (CH₂)₃); ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1640 (C=C).

Anal. Calculé pour C₆H₉Cl: C, 61,8; H, 7,7. Trouvé: C, 61,6; H, 7,9.

C. Synthèse du cyclohexényl-2 o-méthoxyphénylethère.

Une solution de méthoxy-2 phénol (1 mole, 5,2 g) et de carbonate de potassium (1,1 mole, 6,4 g) dans 50 ml d'acétone est chauffée à reflux pendant 5 heures (6). Après refroidissement, on ajoute 1,1 mole (5,4 g) de chloro-3 cyclohexène et on maintient l'agitation pendant plusieurs heures avant de chauffer la solution à reflux pendant 5 heures. Après addition d'eau, à température ambiante, la phase organique est séparée et la phase aqueuse extraite à l'éther. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec une solution de soude à 20% puis séchées sur carbonate de sodium anhydre. L'évaporation du solvant conduit à l'éther (5,6 g); rendement: 59%; rmn (tétrachlorure de carbone) δ ppm: 6,8 (m, 4H, Ar-H), 5,76 (m, 2H, CH=CH), 4,65 (m, 1H, CH), 3,8 (s, 3H, CH₃), 1,77 (m, 6H, (CH₂)₃); ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1650 (C=C), 1590 (aromatique).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₆O₂: C, 76,5; H, 7,8. Trouvé: C, 76,6; H, 7,9.

D. Synthèse du méthoxy-6 cyclohexène-2 yl-2 phénol.

La transposition de l'éther en phénol se fait par chauffage d'une solution d'éther et de N,N-diméthylaniline (50/50 en poids) (6). L'avancement de la réaction est suivi par cpv. Après refroidissement, la solution est diluée dans du benzène puis lavée plusieurs fois avec une solution normale glaciée d'acide sulfurique afin d'éliminer l'amine utilisée comme solvant. La phase organique recueillie est séchée sur carbonate de sodium anhydre. L'élimination du solvant conduit au phénol attendu (1,5 g); rendement: 33%, Eb = 101-102°/0,05 mm; rmn (tétrachlorure de carbone) δ ppm: 6,6 (m, 3H, Ar-H), 5,65 (m, 2H, CH=CH), 3,75 (m, 4H, CH₃ et CH), 1,57 (m, 6H, (CH₂)₃); ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 3530 (OH), 1630 (C=C).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₆O₂: C, 76,5; H, 7,8. Trouvé: C, 76,6; H, 7,9.

2. Synthèse des organomercuriques.

Les chloromercuriques sont préparés soit directement par action du chlorure mercurique, soit à partir des acétoxymercuriques par réaction d'échange au moyen d'une solution de chlorure de potassium (2,3).

A. Synthèse directe.

On dissout 0,04 mole de chlorure mercurique dans 200 ml d'eau distillée, puis on ajoute lentement, en agitant, 0,04 mole d'alcool éthylique. La réaction est rapide, l'organomercurique, qui se présente sous forme cristallisée ou d'huile, est dissout dans du chloroforme. La solution chloroformique est lavée à l'eau distillée puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'évaporation du solvant permet d'obtenir l'organomercurique pur.

Chloromercuriméthyl-2 tertiobutyl-5 tétrahydrofurane (3b).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 75%, F = 68-69° (hexane); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: cis: 4,20 (m, 1H, CH-CH₂HgCl), 3,52 (t, 1H, CH-t-Bu), 2,25 (m, 2H, CH₂HgCl), 1,65 (m, 4H, CH₂), 0,88 (s, 9H, t-Bu); trans: 4,2 (m, 1H, CH-CH₂HgCl), 3,70 (m, 1H, CH-t-Bu), 2,25 (m, 2H, CH₂HgCl), 1,65 (m, 4H, CH₂), 0,85 (s, 9H, t-Bu); rmn ¹⁹⁹Hg découpé

(chloroforme) δ ppm: cis: 1151,1; trans: 1161,8; rmn ¹³C (deutériochloroforme) δ ppm: cis: 87,7 (d, C₅), 77,4 (d, C₂), 38,6 (t, CH₂HgCl), 35,6 (t, C₃), 33,2 (s, C quaternaire) 26,5 (t, C₄), 25,9 (q, CH₃); trans: 87,1 (d, C₅), 78,1 (d, C₂), 39,15 (t, CH₂HgCl), 37,3 (t, C₃), 34,1 (s, C(CH₃)₃), 27,8 (t, C₄), 25,7 (q, CH₃).

Anal. Calculé pour C₉H₁₇OHgCl: C, 28,6; H, 4,5; Cl, 9,4. Trouvé: C, 28,7; H, 4,5; Cl, 9,5.

Chloromercuriméthyl-2 phényl-5 tétrahydrofurane (4b).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60%, F = 96-97° (chloroforme-éther de pétrole); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: cis: 7,3 (m, 5H, Ar-H), 4,86 (t, 1H, CH-C₆H₅), 4,4 (m, 1H, CH-CH₂HgCl), 2,00 (m, 6H, CH₂HgCl, CH₂); trans: 7,3 (m, 5H, Ar-H), 5,08 (m, 1H, CH-C₆H₅), 4,56 (m, 1H, CH-CH₂HgCl), 2,00 (m, 6H, CH₂HgCl, CH₂); rmn ¹⁹⁹Hg découpé (chloroforme) δ ppm: cis: 1163,3; rmn ¹³C (deutériochloroforme) δ ppm: cis: 142,5 (s, C quaternaire (C₆H₅)), 128,4 (d, C métà (C₆H₅)), 127,4 (d, C para (C₆H₅)), 125,9 (d, C ortho (C₆H₅)), 81,1 (d, C₅), 78,4 (d, C₂), 38,3 (t, CH₂HgCl), 38,3 (t, CH₂HgCl), 35,2 (t, C₃), 34,7 (t, C₄).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₃HgOCl: C, 33,2; H, 3,3; Cl, 8,9. Trouvé: C, 33,3; H, 3,2; Cl, 9,0.

Chloromercuriméthyl-2 dihydro-2,3 benzofurane (5b).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 81%, F = 138-140° (éthanol); rmn (pyridine) δ ppm: 6,9 (m, 4H, Ar-H), 5,15 (m, 1H, CH), 3,5-1,9 (m, 4H, CH₂); rmn ¹⁹⁹Hg (pyridine) découpé δ ppm: 1126,7.

Anal. Calculé pour C₉H₉HgOCl: C, 29,2; H, 2,4; Cl, 9,6. Trouvé: C, 29,3; H, 2,4; Cl, 9,7.

B. Synthèse par échange.

Les chloromercuriques sont préparés par une réaction d'échange avec une solution de chlorure de potassium à 10%, à partir des acétoxymercuriques obtenus par action de 0,04 mole d'acétate mercurique sur 0,04 mole d'alcool éthylique dans 80 ml de mélange tétrahydrofurane-eau (50/50) comme solvant.

A la solution d'acétoxymercurique (0,03 mole) dans du chloroforme (105 ml) vivement agitée et refroidie par de la glace, est ajoutée, lentement une solution de chlorure de potassium à 10% (105 ml). Le bain de glace est maintenu pendant 3 heures, puis, le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures. La phase chloroformique est ensuite recueillie et la phase aqueuse extraite plusieurs fois au chloroforme. La phase organique obtenue, séchée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée, conduit au chloromercurique.

Acétoxymercuriméthyl-2 tétrahydrofurane (1a).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 70%, F = 49-50°; rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,00 (m, 3H, CH, CH₂-O), 2,00 (s, 3H, CH₃COO), 1,9 (m, 6H, CH₂); rmn ¹⁹⁹Hg (chloroforme) découpé δ ppm: 1443,3; rmn ¹³C (deutériochloroforme) δ ppm: 175,8 (s, CO), 78,0 (d, C₂), 67,7 (t, C₅), 35,3 (t, CH₂HgOAc), 31,4 (t, C₃), 26,1 (t, C₄), 23,4 (q, CH₃).

Anal. Calculé pour C₇H₁₂HgO₃: C, 24,4; H, 3,5; O, 13,9. Trouvé: C, 24,3; H, 3,5; O, 14,0.

Acétoxymercuriméthyl-2 méthyl-5 tétrahydrofurane (2a).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 65%, F = 42-43° (hexane); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: cis: 4,1 (m, 1H, CH), 2,4-1,4 (m, 6H, CH₂), 2,00 (s, 3H, CH₃COO), 1,25 (d, 3H, CH₃); trans: 4,1 (m, 1H, CH), 2,4-1,4 (m, 6H, CH₂), 2,00 (s, 3H, CH₃COO), 1,18 (d, 3H, CH₃); rmn ¹³C (deutériochloroforme); les deux valeurs données sont celles des deux

diastéréoisomères: δ ppm: 77,9, 77,1 (d, C₂), 75,8, 75,0 (d, C₅), 36,8, 35,3 (t, CH₂HgOAc), 34,5, 33,3 (t, C₃), 33 (t, C₄), 23,6 (q, CH₃-CO), 21,7, 21,5 (q, CH₃).

Anal. Calculé pour C₈H₁₄HgO₃: C, 26,8; H, 3,9; O, 13,4. Trouvé: C, 26,7; H, 3,9; O, 13,3.

Acétoxymercuriméthyl-2 octahydrobenzofuranne (**6a**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 75%, F = 70-72° (hexane); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,33 (m, 1H, CH-CH₂HgOAc), 3,2 (m, 1H, CH-O), 2,00 (s, 3H, CH₃COO), 2,5-0,85 (m, 13H, CH-CH₂, CH₂).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₈HgO₃: C, 33,1; H, 4,5; O, 12,0. Trouvé: C, 33,0; H, 4,4; O, 12,1.

Acétoxymercuri-4 méthoxy-6 hexahydro-1,2,3,4,4a,9b dibenzofuranne (**7a**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 76%, F = 127-128° (benzène-éther de pétrole); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 7,00-6,65 (m, 3H, Ar-H), 4,96 (m, 1H, CH-O), 3,85 (s, 3H, CH₃O), 3,5-3,1 (m, 2H, CH-CH₂, CH-HgOAc), 2,00 (s, 3H, CH₃COO), 1,7-1,35 (m, 6H, CH₂). rmn ¹⁹⁹Hg (deutériochloroforme) découpé δ ppm: 1593.

Anal. Calculé pour C₁₅H₁₈HgO₄: C, 38,9; H, 3,9; O, 13,8. Trouvé: C, 38,8; H, 3,8; O, 13,8.

Chloromercuriméthyl-2 tétrahydrofuranne (**1b**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 90%; rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,00 (m, 3H, CH, CH₂-O), 2,00 (m, 6H, CH₂); rmn ¹⁹⁹Hg (deutériochloroforme) découpé δ ppm: 1164,8; rmn ¹³C (deutériochloroforme) δ ppm: 77,8 (d, C₂), 67,4 (t, C₅), 38,4 (t, CH₂HgCl), 35,1 (t, C₃), 26,0 (t, C₄).

Anal. Calculé pour C₅H₉HgClO: C, 18,7; H, 2,8; Cl, 11,0. Trouvé: C, 18,6; H, 2,9; Cl, 11,1.

Chloromercuriméthyl-2 méthyl-5 tétrahydrofuranne (**2b**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 90%; rmn (deutériochloroforme) δ ppm: cis: 4,1 (m, 2H, CH), 2,4-1,4 (m, 6H, CH₂), 1,25 (d, 3H, CH₃); trans: 4,1 (m, 2H, CH), 2,4-1,4 (m, 6H, CH₂), 1,19 (d, 3H, CH₃); rmn ¹⁹⁹Hg (deutériochloroforme) découpé δ ppm: cis: 1166,4; trans: 1167,9; rmn ¹³C (deutériochloroforme): les deux valeurs données sont celles des deux diastéréoisomères: δ ppm: 78,0, 77,1 (d, C₂), 75,7, 74,9 (d, C₅), 39,1 (t, CH₂HgCl), 36,7, 35,3 (t, C₃), 34,5, 33,3 (t, C₄), 21,8, 21,6 (q, CH₃).

Anal. Calculé pour C₆H₁₁HgClO: C, 21,5; H, 3,3; Cl, 10,6. Trouvé: C, 21,6; H, 3,2; Cl, 10,5.

Chloromercuriméthyl-2 octahydrobenzofuranne (**6b**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 95%, F = 110-112° (hexane); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,42 (m, 1H, CH-CH₂HgCl), 3,20 (m, 1H, CH-O), 2,5-0,85 (m, 13H, CH-CH₂, CH₂).

Anal. Calculé pour C₉H₁₅HgClO: C, 28,8; H, 4,0; Cl, 9,4. Trouvé: C, 28,9; H, 4,1; Cl, 9,5.

Chloromercuri-4 méthoxy-6 hexahydro-1,2,3,4,4a,9b dibenzofuranne (**7b**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 75%, F = 86-88° (benzène-éther de pétrole); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 6,8 (m, 3H, Ar-H), 5,05 (m, 1H, CH-O), 3,9 (s, 3H, OCH₃), 3,4 (m, 2H, CH-CH₂, CH-HgCl), 1,8 (m, 6H, CH₂).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₅HgClO: C, 36,8; H, 3,5; Cl, 8,4. Trouvé: C, 36,9; H, 3,6; Cl, 8,3.

3. Fonctionnalisation des organomercuriques.

A. Par voie chimique.

A une solution de borohydre de sodium (21 mmoles dans 90 ml de N,N-diméthylformamide), agitée pendant trente minutes et dans laquelle barbote de l'oxygène (400 ml/mn), est ajoutée, goutte à goutte, à température ordinaire, une solution de chloro-mercure (15 mmoles dans 300 ml de N,N-diméthylformamide). L'addition terminée, on laisse barboter l'oxygène pendant 2 heures, puis on hydrolyse le milieu réactionnel en ajoutant goutte à goutte, 180 ml d'une solution normale d'acide sulfurique. La solution obtenue est extraite plusieurs fois à l'éther, les extraits sont réunis et séchés sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, l'alcool est obtenu soit par cpv préparative soit par distillation. Les alcools préparés ont déjà été décrits.

Tétrahydrofuranne-2 méthanol (**8**).

Anal. Calculé pour C₅H₁₀O₂: C, 58,8; H, 9,8. Trouvé: C, 58,7; H, 9,7.

Méthyl-5 tétrahydrofuranne-2 méthanol (**9**) (9).

Anal. Calculé pour C₆H₁₂O₂: C, 62,1; H, 10,3. Trouvé: C, 62,0; H, 10,4.

Tertiobutyl-5 tétrahydrofuranne-2 méthanol (**10**) (9).

Anal. Calculé pour C₉H₁₈O₂: C, 68,4; H, 11,4. Trouvé: C, 68,3; H, 11,4.

Phényl-5 tétrahydrofuranne-2 méthanol (**11**) (10).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₄O₂: C, 74,2; H, 7,9. Trouvé: C, 74,1; H, 7,8.

Les caractéristiques physiques sont conformes à celles indiquées par les auteurs précédents.

Octahydrobenzofuranne-2 méthanol (**12**).

Ce composé a été obtenu avec en rendement de 60%; rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,11 (m, 1H, CH-CH₂OH), 3,55 (m, 2H, CH₂OH), 3,09 (m, 1H, CHO), 2,22-0,77 (m, 11H, CH, CH₂); ir (tétrachlorure de carbone) ν cm⁻¹: 3597 (OH lié).

Anal. Calculé pour C₉H₁₆O₂: C, 69,2; H, 10,3. Trouvé: C, 69,3; H, 10,2.

B. Par voie photochimique.

Une solution M/300 de chloromercuriméthyl-2 tertiobutyl-5 tétrahydrofuranne dans de l'2-propanol où barbote de l'oxygène est irradiée dans un tube en quartz, pendant 12 heures à 250 nm, en maintenant une ventilation constante. La réaction est suivie par cpv en effectuant des prélèvements du milieu réactionnel toutes les heures.

4. Synthèse des composés **13** et **14**.

On dissout 0,0025 mole d'acétoxymercure **7a** (1,2 g) dans 16 ml d'un mélange 50/50 tétrahydrofuranne/eau (ou tétrahydrofuranne anhydre/eau lourde). Le mélange réactionnel est placé dans un bain de glace à 0°. La réduction par 0,006 mole de borohydre de sodium (0,24 g) dans l'eau (ou de borodeutérule de sodium dans l'eau lourde) provoque la démercuration de l'acétoxymercure et la formation de mercure métallique. La phase organique est recueillie et la phase aqueuse est extraite plusieurs fois au tétrahydrofuranne. Les extraits regroupés sont séchés sur carbonate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, le produit démercure est séparé par cpv préparative sur colonne Ucon Polar 6% Ucon, 6% potasse (20 pieds).

Méthoxy-6 hexahydro-1,2,3,4,4a,9b dibenzofuranne (**13**).

Ce composé a été isolé par cpv préparative; rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 6,78 (m, 3H, Ar-H), 4,71 (m, 1H, CHO),

3,9 (s, 3H, CH₃), 3,17 (m, 1H, CH-CH₂), 2,33-1,22 (m, 8H, CH₂).
Anal. Calculé pour C₁₃H₁₆O₂: C, 76,5; H, 7,8. Trouvé: C, 76,4; H, 7,9.

Deutéro-4 méthoxy-6 hexahydro-1,2,3,4,4a,9b dibenzofuranne (14).

Ce composé a été isolé par cpv préparative; rmn (deuteriochloroforme) δ ppm: 6,78 (m, 3H, Ar-H), 4,68 (m, 1H, CHO), 3,9 (s, 3H, CH₃), 3,12 (m, 1H, CH-CH₂), 2,08 (m, 1H, CH-D), 1,9-1,1 (m, 6H, CH₂).

5. Synthèse du tétrahydropyrannol-3.

Ce produit a été préparé d'après la méthode de Mihailovic et coll. (8). Les caractéristiques physiques sont conformes à celles indiquées par les auteurs précédents (7).

Anal. Calculé pour C₅H₁₀O₂: C, 58,8; H, 9,8. Trouvé: C, 58,7; H, 9,7.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) J. J. Périé, Thèse d'Etat, No. 445, Toulouse (1971).
- (2) V. Spéziale, J. Roussel et A. Lattes, *J. Heterocyclic Chem.*

Chem., **11**, 771 (1974).

(3) V. Spéziale, M. Amat et A. Lattes, *ibid.*, **13**, 349 (1976).

(4) C. L. Hill et G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 870 (1974).

(5) P. A. Levene et H. L. Haller, *J. Biol. Chem.*, **81**, 703 (1929).

(6) Q. R. Bartz, R. F. Miller et R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 371 (1935).

(7) J. Goré et F. Guigues, *Bull. Soc. Chim. France*, 3521 (1970).

(8) M. Mihailovic, N. Pavlovic et S. Crojkovic, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **40**, 309 (1975).

(9) J. Colonge et A. Girantet, *Bull. Soc. Chim. France*, 1166 (1962).

(10) G. Descotes, B. Giroud-Abel et J. C. Martin, *ibid.*, **2466** (1967).

English Summary.

It has been possible to functionalize heterocyclic organomercuric compounds by an oxidation reduction reaction. Tetrahydrofurfuryl alcohols have been obtained.