

205. Note sur des combinaisons d'addition d'organo-magnésiens à quelques dérivés furaniques

par Emile Cherbuliez et Meir Kohen Araqui.

(29 X 43)

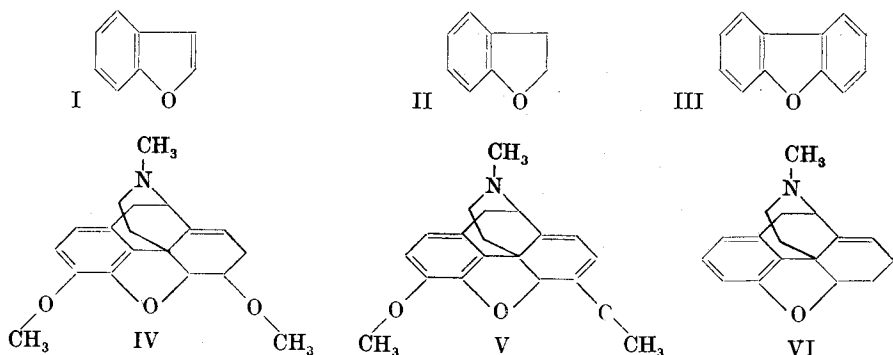
Au cours d'une recherche sur la stabilité des cycles oxygénés vis-à-vis des organo-magnésiens, nous avons constaté avec divers dérivés furaniques condensés avec des noyaux aromatiques, la formation de combinaisons d'addition aux sels organo-magnésiens, dans la proportion de 1 : 1. Ces combinaisons ne prennent naissance qu'aux températures de 80 à 100°; il faut donc remplacer l'éther des solutions habituelles des organo-magnésiens par le benzène ou le toluène pour obtenir à l'ébullition les produits d'addition sous forme de corps incolores, insolubles dans l'éther et les hydrocarbures. Traités par l'eau, ils sont décomposés avec formation des produits normaux d'hydrolyse des organo-magnésiens et régénération des éthers cycliques mis en oeuvre; ils contiennent encore le groupement réactif caractéristique des organo-magnésiens: en traitant une suspension éthérée de produits d'addition obtenus avec du bromure de phénylmagnésium par l'anhydride carbonique, on observe la formation d'acide benzoïque. Ces faits établissent, pour nos produits, leur nature de combinaisons d'addition.

Les combinaisons d'addition énumérées plus loin ont été préparées par addition, aux dérivés furaniques ou hydrofuraniques en solution benzénique, d'une molécule d'organo-magnésien en solution éthérée. On obtient des mélanges limpides, que l'on distille jusqu'à élimination de l'éther; par une ébullition à reflux du mélange restant, les combinaisons d'addition précipitent peu à peu. Après une ébullition d'une durée variant de ½ heure à 2 heures, la quantité de précipité n'augmente plus. Les rendements en combinaisons d'addition sont en général quantitatifs. Dans tous les cas où il a été effectué, le remplacement du benzène par le toluène n'a pas modifié les résultats; ces combinaisons d'addition sont donc stables jusqu'à 110°.

Pour l'analyse, on décompose une prise pesée du produit d'addition par l'eau; on titre dans la suspension obtenue le sel basique de magnésium formé par l'acide sulfurique, puis l'ion halogène par le nitrate d'argent. La composante furanique régénérée est séparée par filtration ou extraction à l'éther et pesée; elle est identifiée par ses propriétés (notamment point de fusion ou point d'ébullition). Les corps obtenus ont présenté uniformément la composition d'un produit d'addition d'une molécule d'organo-magnésien par molécule d'éther-oxyde cyclique; on retrouve ici la proportion de 1 : 1 qu'on observe comme stade particulièrement stable dans le traitement thermique des étherates simples des organo-magnésiens.

Nous avons préparé ainsi les combinaisons d'addition des organo-magnésiens dérivés de l'iodure de méthyle, du bromure d'éthyle, du bromo-benzène et du chlorure de benzyle, avec la coumarone (I), la

coumarane (II), le diphénylène-oxyde (III)¹⁾ et la méthylcodéine (IV)²⁾ (dans ce dernier cas, seulement avec C_2H_5MgI et $C_6H_5-CH_2-MgCl$ en milieu toluénique).



La stabilité des cycles furanique ou dihydrofuranique condensés une ou deux fois avec le cycle aromatique, n'a en somme rien pour surprendre puisqu'on sait que les cycles oxygénés réagissent facilement avec les organo-magnésiens lorsqu'ils contiennent moins de 5 chaînons (réaction de scission des oxydes d'éthylène et de triméthylène, tandis que les cycles à 5 ou 6 chaînons sont stables vis-à-vis des organo-magnésiens, en tous cas jusqu'à 100°). Quant à la formation de combinaisons d'addition insolubles, elle a été mise en évidence notamment pour le dioxane³⁾; ici, elle intervient déjà à la température ordinaire. Ce qui est inattendu par contre, c'est le fait que certains corps de constitution très voisine de la méthylcodéine, tels que, par exemple, la thébaïne (V)⁴⁾ et la désoxycodéine (VI)⁵⁾ réagissent avec les organo-magnésiens déjà dans de l'éther avec rupture du cycle oxygéné furanique dont l'instabilité dans ces corps reste encore énigmatique.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique de
l'Université de Genève.

1) Préparé selon *Graebe* (A. **174**, 191 (1874)) par distillation du phénol avec l'oxyde de plomb, avec une légère modification des conditions indiquées par cet auteur, ce qui permet de porter le rendement en diphénylène-oxyde purifié de 5% à 28% : au lieu de distiller directement le mélange phénol et oxyde de plomb, nous avons chauffé 47 gr. de phénol et 75,5 gr. d'oxyde de plomb (50% d'excès) 1 h. ½ à 170° au bain d'huile jusqu'à cessation du dégagement d'eau, pour transformer le phénol pour commencer entièrement en phénate de plomb; on distille ensuite rapidement à feu nu jusqu'à cessation du dégagement de produits; le distillat, débarrassé du phénol par lavage à la soude caustique diluée, fournit, par recristallisation dans l'alcool, 12 gr. de diphénylène-oxyde pur.

2) Préparée selon *Cherbuliez et Rilliet*, *Helv.* **15**, 857 (1932).

3) *Schlenk et Schlenk jun.*, *B.* **62**, 920 (1929).

4) *Freund*, *B.* **38**, 3234 (1905).

5) *Small et Yuen*, *Am. Soc.* **58**, 192 (1936).