

## Hétérocyclisations intramoléculaires par réaction d'oxymercuration. I — Synthèse et configurations des hétérocycles

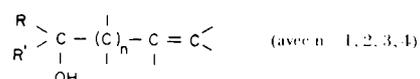
V. Speziale, J. Roussel (1) et A. Lattes (2)

Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels. E.R.A. au C.N.R.S. n° 264.  
Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne - 31 - Toulouse, France

Reçu le 12 janvier 1973

L'oxymercuration intramoléculaire cyclisante d'alcools  $\gamma$ - $\delta$  éthyléniques a été réalisée afin d'en étudier la stéréochimie. Le rôle de la nature du sel mercurique, de l'alcool et des conditions opératoires a été examiné. La réduction in situ des organomercuriques conduit parfois à des proportions de diastéréoisomères différentes de celles obtenues à partir des produits isolés, qui ne subissent pas de changement de configurations au cours de cette étape.

L'utilisation de sels mercuriques pour la synthèse d'hétérocycles constitue l'une des méthodes les plus prometteuses de formation sélective de cycles à partir de dérivés polyfonctionnels. Parmi ces derniers, nous nous sommes proposés, pour notre part, d'étudier la cyclisation d'alcools éthyléniques de formule générale:



Nous avons entrepris ce travail dans le but d'atteindre plusieurs objectifs:

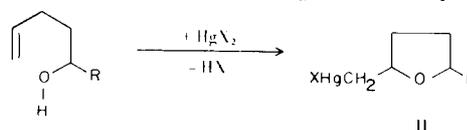
- 1°) - permettre la formation de cycles oxygénés;
- 2°) - étudier les conditions de ces réactions en fonction:
  - des facteurs externes (sels mercuriques, solvants, etc. . .)
  - des facteurs internes (substituants, longueur de chaîne. . .)
- 3°) - déterminer les configurations des cycles formés dans un but préparatif et afin d'en connaître le mécanisme de formation, en examinant à chaque étape ces configurations;
- 4°) - comparer ces résultats à ceux obtenus dans notre laboratoire par aminomercuration intramoléculaire (3,4,5);
- 5°) - fonctionnaliser les hétérocycles mercurés;
- 6°) - étendre enfin nos résultats à la synthèse de molécules complexes.

Nous rapportons dans ce premier mémoire, les résultats que nous avons obtenus avec les alcools  $\gamma$ - $\delta$  éthyléniques de formule générale:  $\text{R-CHOH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , et qui concernent plus spécialement les objectifs n° 2 et 3 précédents.

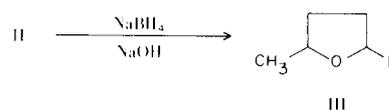
Nous avons, au cours de travaux antérieurs (6), mis au point les conditions expérimentales qui nous permettent d'orienter la réaction de condensation d'un ester saturé sur le bromure de vinylmagnésium vers la formation

presque exclusive de cétones  $\gamma$ - $\delta$  éthyléniques. La réduction de ces dernières par l'aluminohydrure de lithium conduit aux alcools recherchés.

Les alcools  $\gamma$ - $\delta$  éthyléniques ont déjà été cyclisés par la méthode d'iodocyclisation (7), par alcoxybromuration cyclisante (8) ou même par simple protonation à l'aide d'acide phosphorique (9a), sulfurique (9b) ou iodhydrique (9c). Cependant avec ces derniers, cette réaction n'est pas toujours possible car il peut se former des complexes entre les alcools et certains acides minéraux ou bien une déshydratation plus ou moins importante peut avoir lieu. Tout comme les deux premières méthodes, l'hétérocyclisation par oxymercuration semble permettre d'éviter certains de ces inconvénients car elle met en jeu un réactif électrophile (le sel mercurique) de caractère différent des acides protoniques et dont la réaction avec une double liaison ne passe pas par le même intermédiaire. En effet, l'alcool éthylénique conduit, par fixation du cation  $\text{HgX}^+$  sur la double liaison, à un complexe mercurinium dont l'attaque par l'oxygène nucléophile se traduit par la formation d'un organomercurique cyclisé:



Dans une deuxième étape, la réduction par un hydrure (par exemple) permet d'obtenir l'hétérocycle démercuré:



Les premiers travaux, concernant ces cyclisations, sont ceux d'Adams (10) qui, dès 1923, réalisa ainsi la transformation de l'orthoallylphénol en dihydrobenzofuranne

mercure, réaction reprise plus tard par Shilov (7) qui en fit l'étude cinétique.

En 1943, Nesmeyanov et Loutsenko (12) ont étendu ces réactions à des alcools éthyléniques et aux condensations intermoléculaires entre diène-1,5 et l'eau en présence de sels mercuriques.

Tout récemment, Brown et coll. (13) ont préparé des composés tétrahydrofuranniques par réaction d'oxymercuration-démércuration effectuée:

- intermoléculairement par l'eau sur l'hexadiène-1,5
- par un processus intramoléculaire sur le pentène-4 ol-1

L'oxymercuration-démércuration a été appliquée par Gunstone et Inglis (11) à l'identification d'alcools et d'acides insaturés à longue chaîne, ce qui leur a permis d'aborder certains points de notre objectif n° 2.

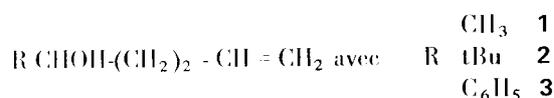
Les mêmes réactions avaient été réalisées dans des conditions différentes par Nesmeyanov (12) qui n'en avait pas précisé la stéréochimie ni le mécanisme. Or, la présence de groupements sur les atomes de carbone 2 et 5 des cycles II et III entraîne la possibilité de formation de couples de diastéréoisomères.

Les proportions relatives des diastéréoisomères III peuvent alors:

- ou bien être analogues à celles des intermédiaires II,
- ou bien en différer: des transformations pouvant intervenir dans l'étape de réduction, comme cela a déjà été signalé pour les aminomercuriques (14).

La méthode de Brown en cumulant les deux étapes (la réduction étant effectuée *in situ*) ne permet pas de situer celle qui détermine la configuration finale (mercuration ou réduction); c'est la raison pour laquelle, préalablement à toute étude complète du mécanisme, nous nous sommes plus spécialement attachés à la détermination des configurations à la fin de chacun des deux processus.

Nous avons choisi pour ce travail, les alcools:



Mis à part l'intérêt présenté par l'influence de l'évolution des facteurs électriques et stériques de R sur le cours de la cyclisation ou de la réduction, ce choix est dirigé à la fois:

- par le souci de réaliser l'hétérocyclisation de **2** et **3**, impossible par protonation en raison de leur facile déshydratation,
- dans le but de comparer les configurations des cycles provenant de la mercuration ou de la protonation de **1**.

Synthèse des organomercuriques et détermination des configurations.

Synthèse.

Les oxymercurations cyclisantes ont été effectuées à partir des alcools **1**, **2** et **3**, en solution dans l'eau et à l'aide de deux sels: le chlorure et l'acétate mercurique.

Dans tous les cas, la réaction est très rapide et exclusivement intramoléculaire: nous n'avons jamais mis en évidence d'oxymercuration intermoléculaire de la double liaison par l'eau. Les organomercuriques obtenus sont tous insolubles dans le milieu sauf celui résultant de l'action de l'acétate mercurique sur l'alcool **1** (n° 7: II: CH<sub>3</sub>, X = AcO).

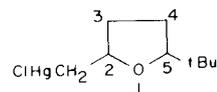
Ils sont pour la plupart cristallisés, ce qui représente un intérêt préparatif certain. Assez stables, ces composés ont pu être purifiés par recristallisation ou passage sur une colonne d'alumine.

Les rendements sont élevés (voir partie expérimentale) sauf en ce qui concerne le composé **4** (II: R = CH<sub>3</sub>, X = Cl) en raison d'une coprecipitation avec le chlorure mercurique. Pour préparer ce produit, nous avons préféré nous adresser à une réaction d'échange qui, à partir du composé **7**, sous l'action d'une solution de chlorure de potassium, permet d'obtenir quantitativement l'hétérocycle **4**. Dans ce dernier cas, les proportions d'organomercuriques diastéréoisomères sont alors identiques, après l'échange, à celles initialement observées dans l'organomercurique **7**.

Attribution des configurations.

La structure des différents organomercuriques a été vérifiée par l'étude de leurs spectres de RMN réalisés à 60 ou à 100 MHz en utilisant le chloroforme deutérié comme solvant et le tétraméthyl silane comme référence interne.

A titre d'exemple, nous allons rapporter notre étude des mercuriques diastéréoisomères **5** dont les résultats ont été ensuite étendus aux autres mercuriques.



Étude des mercuriques diastéréoisomères **5**.

Le spectre de RMN enregistré à 100 MHz du mercurique **5** montre l'existence de deux diastéréoisomères:

- le groupement tertio-butyle présente deux raies d'inégale intensité à  $\delta = 0,85$  ppm pour l'isomère minoritaire et  $0,88$  ppm pour l'isomère prépondérant.
- le proton en 5 apparaît sous forme de deux systèmes de raies bien résolues, centrés à  $\delta = 3,52$  ppm pour l'isomère prépondérant et  $3,70$  pour l'autre isomère.
- le proton en 2 donne un système de raies trop complexe pour qu'on puisse observer les  $\delta$  de chaque isomère; il résonne vers  $4,2$  ppm.

L'attribution d'une configuration à chaque isomère a été faite en se basant sur les études des tétrahydrofurannes disubstitués en 2-5 (15). Dans les isomères *cis* possédant un méthyle en 2, l'influence magnétique entre le méthyle en 2 et le proton en 5 est très faible alors qu'elle n'est plus négligeable dans l'isomère *trans* où le proton en 5 est déplacé vers les champs faibles.

Cette observation a été généralisée pour de nombreux substituants par Dana (communication personnelle).

Nous admettons dans ce type de composé que le remplacement d'un hydrogène d'un méthyle en position 2 par le groupement chloromercure modifie peu l'effet magnétique du méthyle sur le proton en position 5.

Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que les produits de réduction des mercuriques conduisent à des valeurs de  $\delta$  similaires pour chaque isomère.

Attribution des signaux caractéristiques de RMN du mercurique **5**.

	Isomère prépondérant <i>cis</i>	Isomère minoritaire <i>trans</i>
<i>t</i> -Bu (5)	0,88	0,85
H (2)	3,52	3,70

Ce principe de l'attribution des raies de résonance a été appliqué aux autres mercuriques diastéréoisomères et à leurs produits de réduction.

Proportions relatives des différents diastéréoisomères.

Les proportions relatives des isomères *cis* et *trans*, déterminées par RMN, ont été rapportées dans le tableau I.

TABLEAU I

Proportions (en %) des organomercuriques du type

R	N°	X = Cl		N°	X = CH <sub>3</sub> COO	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>		<i>cis</i>	<i>trans</i>
CH <sub>3</sub>	<b>4</b>	58	42	<b>7</b>	55	45
<i>t</i> -Bu	<b>5</b>	64	36	<b>8</b>	24	76
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>6</b>	93 (a)	7 (a)	<b>9</b>	48	52

(a) La détermination précise de ces proportions est difficile en raison de la très faible quantité de l'isomère *trans*.

Les pourcentages indiqués résultent de plusieurs expériences et sont relativement constants dans les conditions exposées dans la partie expérimentale.

Comparaison avec les hétérocyclisations par protonation.

Cette comparaison ne peut être effectuée que pour l'alcool **1** car:

- l'alcool **2** donne avec l'acide phosphorique un com-

posé cristallisé et par distillation en présence d'acide sulfurique une quantité appréciable de produit de déshydratation;

- l'alcool **3** conduit essentiellement au phényl-1 penta-diène-1,4.

Par contre, l'hexène-5 ol-2 **1** permet d'obtenir, par distillation lente en présence d'acide phosphorique à 85%, un mélange des deux diastéréoisomères du diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne dans les proportions suivantes:

*cis*: 40%      *trans*: 60%

Ces valeurs sont inverses de celles obtenues pour ces composés préparés par oxymercuration.

Influence de la nature des alcools et du sel mercurique.

L'examen du tableau I montre que la nature des substituants joue un grand rôle sur la stéréochimie de la réaction. Il montre également que ce n'est pas le seul facteur et qu'en particulier le choix du sel mercurique est aussi déterminant.

Remarquons en particulier que, mis à part le cas de R = CH<sub>3</sub> pour lequel les diastéréoisomères sont en proportions sensiblement identiques quel que soit le sel mercurique, pour les deux autres substituants elles varient considérablement lorsqu'on passe du chlorure à l'acétate mercurique.

Bien qu'en l'absence de critères mécanistiques sûrs, aucune interprétation ne puisse être encore valablement avancée (en particulier vérification de la nature cinétique des résultats de la réaction), nous pensons que ces variations peuvent provenir de la nature différente des ions mercurinium formés et de la plus ou moins grande dissociation des sels mercuriques.

Réduction des organomercuriques.

Afin de voir si des modifications pouvaient intervenir lors de l'étape de réduction des organomercuriques, nous avons procédé aux mêmes déterminations sur les produits réduits.

Réduction in situ.

Elle a été effectuée dans le milieu réactionnel à froid et après neutralisation, en additionnant lentement une solution basique de borohydrure de sodium.

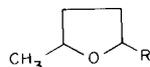
Les pourcentages d'isomères sont rapportés dans le tableau II.

En rapprochant les tableaux I et II, on peut voir que pour les composés **12**, **14** et **15**, les proportions sont en accord avec celles observées pour les mercuriques. Nous ne rapportons pas dans le tableau II les résultats concernant la réduction in situ des organomercuriques **4** et **5** car ils ne sont pas reproductibles dans ces conditions.

Des écarts importants ont été relevés entre plusieurs expériences et l'on constate que c'est toujours l'isomère

TABLEAU II

Proportions (en % des tétrahydrofurannes disubstitués du type



(réduction in situ par le borohydrure de sodium des organomercuriques correspondants)

R	N°	A		N°	B	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>		<i>cis</i>	<i>trans</i>
CH <sub>3</sub>	<b>10</b>	—	—	<b>13</b>	67	33
<i>t</i> -Bu	<b>11</b>	—	—	<b>14</b>	22	78
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>12</b>	90	10	<b>15</b>	47	53

A: à partir des chloromercuriques

B: à partir des acétoxymercuriques

*cis* qui augmente au cours de l'étape de réduction. Déjà pour le composé **7**, le produit de réduction **13** s'est enrichi en *cis*.

Réduction des organomercuriques isolés.

Cependant, nous avons constaté que ces variations sont très faibles (2 à 3%) lorsqu'on effectue la réduction par le borohydrure de sodium dissous dans le minimum de soude à 10%, directement sur l'organomercurique purifié.

Notre travail montre donc bien que si dans certains cas il est possible de déduire les configurations des tétrahydrofurannes de celles de leurs précurseurs mercurés, et donc d'en déduire le mécanisme de formation, il ne faut pas généraliser car, au cours de l'étape de réduction, des variations peuvent apparaître.

Nous pensons que ces variations sont dues en partie à l'instabilité des organomercuriques en milieu basique, comme cela avait déjà été signalé par Nesmeyanov (12). Une réaction stéréosélective d'ouverture des cycles par les bases pourrait s'instaurer, modifiant les proportions initiales (apparition d'alcool éthylénique lorsqu'on fait la réduction par le borohydrure de sodium in situ ou sur l'organomercurique isolé).

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les alcools  $\gamma$ - $\delta$  éthyléniques sont obtenus en réduisant les cétones correspondantes par hydrure de lithium et aluminium en solution étherée; celles-ci (R = *t*-Bu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) étant préparées par condensation de l'ester saturé éthylé sur le bromure de vinylmagnésium, ou commerciales (R = CH<sub>3</sub>, Fluka).

Préparation des cétones éthyléniques RCO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>.

Le bromure de vinylmagnésium est préparé en attaquant 1 mole de magnésium en copeaux fins, recouverts de THF anhydre par une mole de bromure de vinyle. Le magnésien est ensuite dilué par de l'éther anhydre puis 0,42 mole d'ester, en solution

étherée, sont ajoutées, lentement, en agitant et refroidissant. Après avoir chauffé la solution à reflux pendant 4 h, le complexe magnésien est décomposé par une solution saturée de chlorure d'ammonium. La couche organique est recueillie, la phase aqueuse extraite plusieurs fois à l'éther, les solutions étherées étant séchées sur carbonate de potassium anhydre. Après évaporation du solvant, la distillation permet d'obtenir la cétone éthylénique.

Diméthyl-2,2 heptène-6 one-3.

Eb<sub>30</sub> = 71-72°, Litt. (14) Eb<sub>16</sub> = 61°; Rdt = 50%.

Phényl-1 pentène-4 one-1.

Eb<sub>15</sub> = 122-123°, Litt. (15) Eb<sub>16</sub> = 125-127°; Rdt = 45%.Préparation des alcools éthyléniques RCHOH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>.

A 0,3 mole d'hydrure de lithium et aluminium (en excès) en suspension dans 1,5 l d'éther anhydre sont ajoutées, goutte à goutte, 0,2 mole de cétone insaturée en solution étherée. Après avoir chauffé la solution à reflux pendant 4 h, puis refroidi, l'excès d'hydrure est détruit en ajoutant très lentement de l'eau distillée jusqu'à l'obtention de deux couches. La phase étherée, incolore, est recueillie, la phase aqueuse blanchâtre extraite à l'éther, les solutions étherées étant réunies et séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, par distillation, on obtient l'alcool éthylénique.

Hexène-5 ol-2.

Liquide d'odeur désagréable. Eb<sub>22</sub> = 56-57°, Litt. (7a) Eb<sub>752</sub> = 138-139°; Rdt = 85%.Diméthyl-2,2 heptène-6 ol-3, **2**.Liquide d'odeur camphrée Eb<sub>20</sub> = 72-73°, Litt. (7a) = Eb<sub>18</sub> = 75°; Rdt = 80%.Phényl-1 pentène-4 ol-1, **3**.Eb<sub>10</sub> = 125-126°, Litt. (16) Eb<sub>10</sub> = 121-124°; Rdt = 77%.

La structure de ces produits, cétones et alcools, a été vérifiée par l'étude des spectres IR et RMN.

Hétérocyclisation par les sels mercuriques.

a) Préparation de l'organomercurique.

A une solution de 0,02 mole de chlorure mercurique dans 100 ml d'eau distillée, sont ajoutées, lentement et en agitant 0,02 mole d'alcool éthylénique. La réaction s'effectue très rapidement, l'organomercurique, qui précipite sous forme cristallisée ou d'huile, est recueillie et purifiée par recristallisation ou passage sur colonne d'alumine.

b) Réduction de l'organomercurique isolé par le borohydrure de sodium.

A x moles de mercurique en suspension dans de l'eau distillée (environ 20 ml pour 0,05 mole de mercurique) sont ajoutées, lentement, en agitant et refroidissant afin d'éviter un échauffement trop important, 0,75 x moles de borohydrure de sodium en solution dans le minimum de soude à 10%. L'agitation est maintenue pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention de mercure métallique. Parfois, deux phases apparaissent; la phase organique est recueillie, la phase aqueuse est saturée de carbonate de potassium puis extraite plusieurs fois au THF et à l'éther, les solutions ainsi obtenues étant séchées sur sulfate de sodium anhydre; d'autre fois une seule phase: dans ce cas il faut opérer comme précédemment pour la phase aqueuse ou faire une extraction continue au THF.

c) Réduction de l'organomercurique in situ par le borohydrure de sodium.

Avant d'effectuer la réduction, il est nécessaire d'ajouter dans le milieu réactionnel, de la soude à 10%, lentement, en agitant et refroidissant jusqu'à un pH neutre ou légèrement basique de la solution afin de neutraliser le proton libéré. La réduction s'effectue ensuite dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment (b).

d) Chloromercuriques préparés.

Chloromercuriméthyl-2 méthyl-5 tétrahydrofuranne, **4**.

huile, Rdt = 30%.

Chloromercuriméthyl-2 *t*-Bu-5 tétrahydrofuranne, **5**.

cristaux blancs, Recristallisation: hexane; Rdt = 75%.

Chloromercuriméthyl-2 phényl-5 tétrahydrofuranne, **6**.

cristaux blancs, Recristallisation: éther de pétrole + chloroforme; Rdt = 60%.

Par l'acétate.

Le mode opératoire est identique à celui décrit précédemment pour le chlorure, cependant, l'acétate étant plus soluble dans l'eau que le chlorure, la quantité d'eau est ramenée à 30 ml. La dissolution de l'acétate mercurique dans l'eau donne une coloration jaune intense apparaissant au bout de quelques instants et disparaissant par addition de l'alcool éthylnique.

a) Echange par chlorure de potassium.

A  $x$  moles d'acétoxymercure dissous dans du chloroforme pour 0,05 mole de mercurique) est ajoutée, lentement, en agitant et refroidissant une solution de chlorure de potassium à 10%. L'agitation est maintenue pendant plusieurs heures. La phase chloroformique est recueillie, séchée sur sulfate de sodium anhydre puis évaporée permettant d'obtenir quantitativement le chloromercurique correspondant.

b) Acétoxymercures préparés.

Acétoxymercureméthyl-2 méthyl-5 tétrahydrofuranne, **7**.

cristaux blancs solubles dans l'eau; Recristallisation: hexane; Rdt = 65%.

Acétoxymercureméthyl-2 *t*-Bu-5 tétrahydrofuranne, **8**.

cristaux blancs, Recristallisation: hexane; Rdt = 45%.

Acétoxymercureméthyl-2 phényl-5 tétrahydrofuranne, **9**.

huile; Rdt = 75%.

Remarques.

1) Il est bien connu que l'élément mercure est susceptible de donner des couplages avec les protons qui lui sont géminés ou situés sur l'atome de carbone voisin.

Ainsi, nous avons pu mesurer ces constantes de couplage avec précision dans l'organomercurique **6** en étudiant son spectre RMN à 100 MHz (solvant chloroforme deutérié, réf. interne TMS).

Ces valeurs sont respectivement:

$$J(\text{Hg-H})_{\text{gem}} = 205 \pm 1 \text{ Hz}$$

$$J(\text{Hg-H})_{\text{vic}} = 230 \pm 1 \text{ Hz}$$

la plus élevée ( $J_{\text{vic}}$  étant obtenue à travers un nombre plus grand de liaisons que celle de valeur plus faible ( $J_{\text{gem}}$ ).

Ce résultat est analogue à celui trouvé pour les composés amino-mercuriques (**1**), cependant l'écart entre les deux constantes de couplage est ici moins important.

2°) D'autre part, les pourcentages *cis* et *trans* des tétrahydrofurannes substitués obtenus après réduction des organomercuriques par le borohydrure de sodium, ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur sur colonne UCON POLAR 15 pieds

(3% UCON, 6% hydroxide de potassium) en opérant dans des conditions identiques.

Cette analyse chromatographique nous a permis de constater que quel que soit la colonne utilisée, l'isomère *cis* passe toujours en premier, contrairement à ce que pensait Arnett (17) pour le diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne, mais en accord avec Gagnaire (13); par conséquent l'isomère *trans* a la polarité la plus forte.

Hétérocyclisation par protonation.

L'alcool éthylnique est distillé très lentement en présence de 25% de son poids en acide (acide phosphorique à 85%, acide sulfurique).

Ainsi, la distillation lente de l'hexène-5 ol-2 **1** en présence de acide phosphorique permet d'obtenir avec un rendement de 80% le mélange des deux diastéréoisomères du diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne.

Remerciements.

Nous remercions M. G. Dana de l'Université de Paris VI, pour les précieux renseignements qu'il nous a communiqués personnellement et qui nous ont été d'une grande aide pour les déterminations des configurations des hétérocycles.

#### BIBLIOGRAPHIE

(1) Laboratoire de Chimie Physique II - Université Paul Sabatier - 31 - Toulouse, France.

(2) A qui doivent être adressés les demandes de tirés à part.

(3) J. J. Périé, Thèse d'Etat, 1971, n° 445, Toulouse, France.

(4) J. P. Laval, Thèse de spécialité, 1971, n° 1199, Toulouse, France.

(5) A. Dobrev, Thèse d'Université, 1972, n° 285, Toulouse, France.

(6) V. Speziale, Thèse de spécialité, 1969, n° 855, Toulouse et travaux non publiés.

(7) V. I. Staninets et E. A. Shilov, *Russian Chem. Rev.*, **40**, 272 (1971) (et références incluses).

(8) A. Bresson, G. Dauphin, J. M. Geneste, A. Kergomard et A. Lacourt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1080 (1971).

(9a) J. Cologne et A. Lagier, *ibid.*, 15 (1949). (b) R. Paul et H. Normant, *C. R. Acad. Sci.*, **216**, 689 (1943). (c) J. Doeuvre *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **45**, 356 (1929).

(10) R. Adams et L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1843 (1923).

(11) F. D. Gundstone et R. P. Inglis, *Chem. Commun.*, **1**, 12 (1972).

(12) A. H. Nesmeyanov et H. Loutsenko, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.*, **4**, 296 (1943).

(13) H. C. Brown, P. J. Geoghegan, Jr., J. T. Kurek et G. J. Lynch, *Organometal. Chem. Synthesis*, **1**, 7 (1970).

(14a) A. Lattes et J. Périé, *Tetrahedron Letters*, **51**, 5165 (1967). (b) J. Périé et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1378 (1971).

(15a) D. Gagnaire et P. Monzeglio, *ibid.*, 474 (1965). (b) G. Dana et A. Zysman, *ibid.*, 1951 (1970).

(16) J. Colonge et A. Varagnat, *ibid.*, 561 (1964).

(17) G. Vavon et J. Conia, *C. R. Acad. Sci.*, **223**, 245 (1946).

(18) P. T. Lansbury et V. A. Pattison, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4298 (1962).

(19) E. M. Arnett et Ching Yong Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1684 (1962).

English Summary.

We have accomplished the intramolecular oxymercuration of  $\gamma$ -5 ethylnic alcohols, with different mercuric salts under different conditions. By "in situ" reduction, or by direct reduction of isolated mercuric compounds, we obtain, in some cases, diastereoisomers with different relative yields.