

V. Spéziale, H. G. Dao et A. Lattes

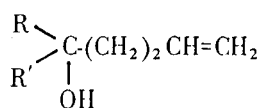
Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. au CNRS No. 264, Université Paul
Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, France

Reçu le 20 Juin 1977

L'oxymercuration intramoléculaire cyclisante de phénols orthoallyliques diversement substitués sur la chaîne allylique a été réalisée. La formation d'hétérocycles à cinq chaînons est la seule généralement observée sauf lorsque le carbone terminal est substitué. Dans ce dernier cas, l'influence du solvant et du sel mercurique sur la formation de cycles à cinq et à six chaînons a été examinée.

J. Heterocyclic Chem., 15, 225 (1978)

Lors de travaux antérieurs (1,2) nous avons pu montrer que la cyclisation intramoléculaire d'alcools γ,δ -éthyléniques du type



conduit uniquement à des cycles tétrahydrofuranniques. L'étude de cette réaction appliquée aux allyl-2 cyclohexanols *cis* et *trans* purs met en évidence la formation unique d'hétérocycles mercurés à cinq chaînons, par fermeture de la chaîne insaturée. Dans ce dernier cas, l'apparition, pour le bicyclic à jonction *trans*, d'une forme à six chaînons, après réduction du chloromercurique, est due à une réaction d'isomérisation au cours de la réduction de l'organomercurique.

Dans tout ce qui précède, on a pu constater qu'au niveau des intermédiaires mercuriques, il n'a jamais été possible d'obtenir des hétérocycles à six chaînons.

Une étude systématique de cette réaction d'oxymercuration intramoléculaire a alors été entreprise à partir de phénols orthoallyliques dont la modulation des structures est plus facile que dans les substances étudiées jusqu'alors. Cette étude a pour but de rechercher l'influence de la substitution du groupe allyle sur la régiosélectivité de l'hétérocyclisation, puis, à partir d'un produit qui donne les deux cycles d'examiner le rôle de différents facteurs extrinsèques (solvants, sels mercuriques) sur cette orientation.

La cyclisation des phénols orthoallyliques a été étudiée depuis de nombreuses années par différentes approches: photochimie, protonation (3,4) action des sels mercuriques (5,6). Aucune étude systématique de cette dernière réaction n'ayant été réalisée, nous l'avons entreprise afin de comparer nos résultats à ceux déjà acquis et à l'aminomercuration correspondante réalisée dans notre laboratoire (7).

Notre premier travail a été de synthétiser plusieurs phénols orthoallyliques diversement substitués sur la chaîne latérale.

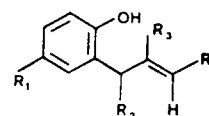
Synthèse des phénols orthoallyliques.

Les phénols orthoallyliques ont été préparés d'après la méthode utilisée par de nombreux auteurs (6,8,9,10) par réarrangement des éthers allyliques correspondants par chauffage dans la *N,N*-diméthyl ou *N,N*-diéthylaniline.

Pour simplifier le problème, nous nous sommes limités à un seul substituant sur la chaîne éthylénique.

Les éthers allyliques ont été synthétisés, avec des rendements convenables, par deux méthodes (6,11).

Les phénols orthoallyliques préparés sont les suivants:



- 1 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$
- 2 $\text{R}_1 = \text{CH}_3; \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$
- 3 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{H}; \text{R}_3 = \text{CH}_3$
- 4 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3; \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$
- 5 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{H}; \text{R}_3 = \text{CH}_3$
- 6 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}; \text{R}_4 = \text{CH}_3$
- 7 $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{CH}_3; \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$
- 8 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{H}; \text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5$

Cyclisation intramoléculaire par oxymercuration.

La méthode employée est celle préconisée par Brown (12), cependant des modifications pouvant avoir lieu lors de la démercuration (1,2) nous avons été amenés, pour étudier la stéréochimie de la réaction, à isoler l'organomercurique.

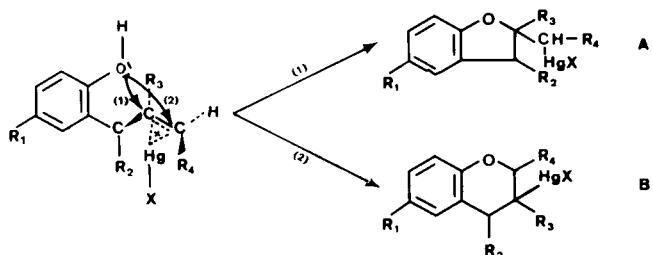
Synthèse des organomercuriques.

Elle a été réalisée en utilisant comme agent de cyclisation, l'acétate mercurique en solution dans un mélange tétrahydrofurane-eau 50/50.

La réaction est assez rapide, le temps de réaction varie de quelques minutes à plusieurs heures suivant le phénol orthoallylique employé.

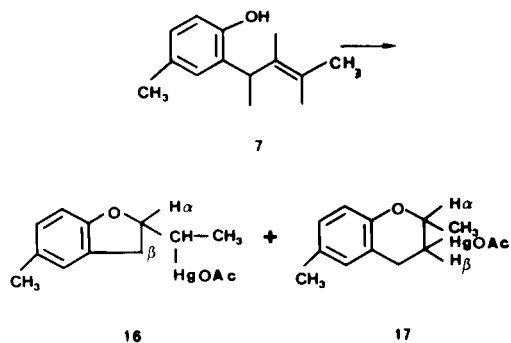
Les organomercuriques préparés sont, pour la plupart, cristallisés et assez stables, les rendements sont très élevés (voir partie expérimentale).

La possibilité d'attaque nucléophile du doublet de l'oxygène sur les deux atomes de carbone terminaux de la chaîne allylique permet d'envisager la formation de deux formes d'hétérocycles: l'une à cinq chaînons (A), l'autre à six (B) par fermeture de cette chaîne.



L'étude des spectres de rmn des différents organomercuriques préparés a permis de montrer la présence d'hétérocycles à cinq et à six chaînons lorsque le carbone terminal de la chaîne allylique est substitué, c'est-à-dire pour les composés 6 et 7. Dans tous les autres cas, c'est uniquement la forme à cinq chaînons qui est obtenue.

Prenons pour exemple le composé 7 dont la configuration de la double liaison est essentiellement trans (il en est de même pour le composé 6):



L'existence des deux formes d'hétérocycles 16 et 17 a été mise en évidence par l'étude du spectre de rmn réalisé à 250 MHz. Ainsi, en examinant la région où résonnent les protons d'un groupement méthyle, nous constatons la présence de deux doublets ne pouvant correspondre aux deux diastéréoisomères d'un même organomercurique puisque la réaction est trans-stéréospécifique. Ces deux doublets, centrés l'un à 1,47 ppm, l'autre à 1,41 ppm ne peuvent provenir que des deux formes d'hétérocycles attendus et ont été attribués aux structures 16 et 17.

Ce résultat est confirmé par l'existence de deux signaux différents pour le proton en position α de l'oxygène, qui nous ont permis à partir de la courbe d'intégration de déterminer les proportions des deux hétérocycles.

- un quadruplet dédoublé centré à 4,33 ppm, provenant du couplage de ce proton avec les protons du groupement méthyle et celui situé en position β de l'oxygène, correspondant à la structure du composé 17.

- un multiplet centré à 4,87 ppm, provenant du couplage de ce proton avec les protons du groupement méthylène en position β de l'oxygène et du proton de la chaîne latérale, correspondant à la structure du composé 16.

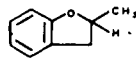
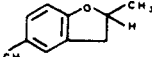
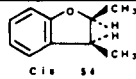
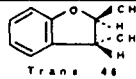
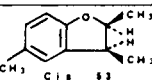
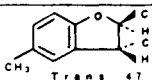
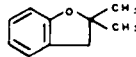
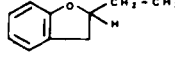
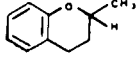
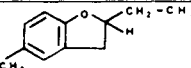
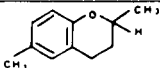
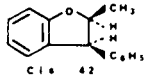
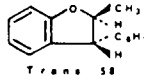
L'irradiation des protons des groupements méthyles simplifie le signal du proton en position α dans le composé 17 alors qu'il n'affecte pas celui du composé 16 beaucoup trop éloigné du groupement méthyle.

Les proportions des différentes formes d'organomercuriques préparés ont été déterminées par rmn et résumées dans le tableau 1.

Tableau 1

Phénols	Hétérocycles organomercuriques à cinq chaînons (%)	Hétérocycles organomercuriques à six chaînons (%)
1	9 100	—
2	10 100	—
3	11 Cis 58 Trans 44 100	—
4	12 Cis 54 Trans 46 100	—
5	13 100	—
6	14 52	15 48
7	16 51	17 49
8	18 Cis 45 Trans 55 100	—

Tableau 2

Phénols	Hétérocycles à cinq chaînons (%)		Hétérocycles à six chaînons (%)		
1	19 	100	—		
2	20 	100	—		
3	21  Cis 34	 Trans 46	100	—	
4	22  Cis 53	 Trans 47	100	—	
5	23 	100	—		
6	24 	52	25 	48	
7	26 	48	27 	52	
8	28  Cis 42	 Trans 58	100	—	

Réduction des organomercuriques.

Elle a été effectuée, au moyen d'une solution basique de borohydrure de sodium, directement dans le milieu réactionnel "in situ" et à partir de l'organomercurique isolé, afin de contrôler si les proportions des produits démercures étaient identiques dans les deux cas.

L'étude chromatographique en phase gazeuse réalisée sur une colonne "Ucon polar" a montré que les pourcentages des produits de réduction étaient sensiblement les mêmes quel que soit le mode de réduction envisagé.

Aussi, nous n'avons résumé, dans le tableau 2, que des valeurs moyennes établies sur plusieurs manipulations sans tenir compte du mode de réduction.

Ce tableau confirme notre étude sur les organomercuriques en ce qui concerne la formation possible des deux formes d'hétérocycles et montre qu'aucune réaction d'isomérisation, pouvant entraîner la formation éventuelle d'hétérocycle à six chaînons, ne se produit dans le cas des phénols orthoallyliques n'ayant pas de substitution sur le carbone terminal de la chaîne éthylénique.

Nous constatons, d'autre part, que les proportions des hétérocycles démercures sont sensiblement identiques à celles déterminées sur les organomercuriques correspondants, ce qui n'a pas toujours été le cas dans nos précédents travaux.

Les composés 6 et 7 sont de très intéressants produits de départ pour notre étude puisqu'ils permettent d'obtenir les deux hétérocycles dans des proportions sensiblement

égales: ce qui était un des buts de notre travail. Ce sont, par conséquent, d'excellents modèles pour étudier l'influence de quelques facteurs sur les pourcentages de ces formes.

Les différents produits de réduction ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne "Ucon polar" et leur structure a été vérifiée par l'étude de leur spectre de rmn.

La détermination des configurations cis et trans des diastéréoisomères obtenus a été possible à partir des résultats trouvés en littérature (3,4).

Influence du sel mercurique et du solvant sur l'oxymercuration intramoléculaire du composé 7.

Le composé 7 a été choisi comme modèle de préférence au composé 6 pour des raisons de facilité de synthèse.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau 3.

Les proportions des produits démercures que nous indiquons sur ce tableau sont identiques quel que soit le mode de réduction utilisé (mélange brut ou mercurique isolé) à l'exception du système: acétoxymercurique-eau pour lequel nous observons des écarts assez importants suivant que la réduction se fait "in situ" ou à partir de l'organomercurique isolé.

Nous retrouvons ici le même phénomène que nous avons déjà signalé dans le cas des cyclanols allyliques (2) et qui justifie les précautions expérimentales que nous avons prises. On doit en effet distinguer deux étapes:

Tableau 3

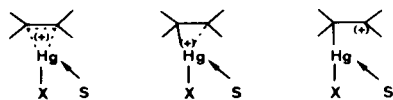
Sels mercuriques	Solvants	Organomercuriques				Produits démercures			
		% Forme à cinq chaînon	N°	% Forme à six chaînon	N°	% Forme à cinq chaînon	N°	% Forme à six chaînon	N°
Acétate	Pyridine	67	16	33	17	68 ^(c)	26	32 ^(c)	27
	Eau	43	16	57	17	16 ^(a) - 33 ^(b)	26	84 ^(a) - 67 ^(b)	27
Chlorure	Eau	42	16	58	17	1 ^(c)	26	99 ^(c)	27

(a) Proportions (valeurs moyennes) des produits démercures après réduction "in situ" de l'organomercurique. (b) Proportions (valeurs moyennes) des produits démercures après réduction de l'organomercurique isolé. (c) Pas de variation quel que soit le mode de réduction a) ou b).

- la formation initiale des deux hétérocycles, - leur réarrangement au cours de la réduction.

Pour interpréter les résultats observés au cours de la première étape, nous nous sommes reportés à une étude récente effectuée au laboratoire et relative à cette compétition entre la formation de cycles à cinq et à six chaînon au cours de l'aminomercuration intramoléculaire d'orthoallylarylamines (13). Là encore, en présence d'un solvant fortement complexant, l'hétérocycle à cinq chaînon est formé préférentiellement.

C'est au niveau de la solvation de l'intermédiaire réactionnel que peut être trouvée l'explication. On sait en effet que la formation d'un ion mercurinium entre la double liaison et le sel mercurique ionisé précède l'attaque du nucléophile. Le mercurinium plus ou moins solvate évolue vers une forme dissymétrique qui peut aller jusqu'à la formation d'un cation si des substituants convenables stabilisent celui-ci (14).



A la différence de ce que l'on connaît de la réaction d'aminomercuration on peut voir sur le tableau 3 que dans l'eau les proportions des deux formes sont sensiblement identiques quel que soit le sel mercurique employé. Ceci doit être attribué aux propriétés nucléophiles plus faibles des phénols qui font que l'oxygène n'attaque le complexe mercurinium que lorsque le système a davantage évolué effaçant ainsi les différences d'effets électrophiles des sels mercuriques.

Par contre, lors de la réduction, deuxième étape du processus, les produits formés sont en proportions très différentes, ce qui marque l'intervention probable d'un réarrangement moléculaire.

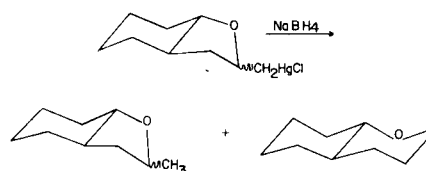
Cette dernière observation est à rapprocher de celle que nous avons relevée lors de la réduction, effectuée

dans l'eau, du chloromercurique provenant de l'hétérocyclisation du trans allyl-2 cyclohexanol (2).

Cet organomercurique bien qu'unique (cycle à cinq chaînon existant sous ses deux formes diastéréoisomères) conduit à deux hétérocycles l'un à cinq chaînon, l'autre à six chaînon résultat d'un réarrangement au cours de la réduction.

Pour expliquer cette réaction d'isomérisation, nous avons émis l'hypothèse, que nous pouvons reprendre ici, d'un mécanisme ionique de réarrangement avec participation de l'hétéroatome.

Le clivage de la liaison C-Hg est plus facile pour le chloromercurique que pour l'acétoxymercure car l'ion chlorure est un bien meilleur groupe partant que l'ion acétate.



La coupure hétérolytique du chloromercure, assistée par le solvant, est favorisée, ce qui n'est pas le cas pour l'acétoxymercure. Ceci peut expliquer les écarts importants relevés dans les proportions des deux formes d'hétérocycles démercures.

Ce travail montre l'intérêt synthétique de la réaction d'oxymercuration intramoléculaire qui permet à partir de phénols orthoallyliques, d'obtenir des hétérocycles à cinq chaînon ou un mélange d'hétérocycles à cinq et à six chaînon selon que le carbone terminal de la chaîne insaturée est substituée ou non.

La réaction n'est pas régiosélective et l'orientation préférentielle vers l'une ou l'autre forme d'hétérocycle est possible en modifiant les conditions opératoires.

L'importance de l'environnement de l'atome de mercure dans cette compétition entre les deux formes d'hétérocycles est envisagée et nos résultats rejoignent ceux obtenus récemment au laboratoire par aminomercuration intramoléculaire d'orthoallylamines.

Le réarrangement que nous supposons lors de la réduction des organomercuriques **16'** et **17'**, préparés dans l'eau, montre une nouvelle fois combien il est important d'étudier la stéréochimie de cette réaction sur l'organomercurique et non pas sur les produits de réduction.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont mesurés au banc chauffant Kofler. Les chromatographies en phase vapeur sont réalisées: - dans un but analytique au moyen d'un appareil Varian Aérogaph 1200 sur une colonne Ucon polar (3% Ucon, 6% potasse, 15 pieds): - dans un but préparatif au moyen d'un appareil Autoprep Carlo Erba sur une colonne Ucon polar (10% Ucon, 10% potasse, 20 pieds).

Les spectres de rmn sont effectués au moyen des appareils Varian A 60 et Caméca 250 MHz en solution dans le deutério-chloroforme dans la plupart des cas. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne et les constantes de couplage en Hz. La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet.

Préparation des allylaryléthers.

a) 1ère méthode (6)

On chauffe 0,2 mole de phénol ou *p*-crésol et 30 g de carbonate de potassium en solution dans 200 ml d'acétone pendant 2 h. Après refroidissement, le dérivé chloré ou bromé correspondant est ajouté, assez rapidement, à température ambiante. La solution est ensuite chauffée, avec un léger reflux, pendant plusieurs heures. Après refroidissement, l'addition d'eau permet d'obtenir deux phases.

La phase organique est recueillie, la phase aqueuse extraite à l'éther plusieurs fois. Les phases organiques sont, ensuite, lavées plusieurs fois avec une solution de soude à 20% pour éliminer le phénol ou *p*-crésol n'ayant pas réagi, puis, séchées sur du sulfate de sodium anhydre.

Après évaporation du solvant, par distillation nous obtenons l'éther correspondant avec des rendements légèrement supérieurs à 50% dont la structure, à chaque fois a été vérifiée par l'étude du spectre de rmn.

Remarques.

1) Tous les dérivés chloré ou bromé utilisés sont commerciaux.
2) Pour obtenir l' α -méthylallylphényléther pur, il est nécessaire de ne pas chauffer de suite après l'addition du chloro-3 butène-1 afin d'éviter la formation d'un autre éther: le crotylphényléther et de laisser agiter la solution à température ambiante pendant plusieurs heures, puis de chauffer à léger reflux.

Cette remarque concerne également le paratolyléther. 3) Les rendements de ces deux éthers: l' α -méthylallylphényléther et le paratolyléther sont peu élevés (environ 20%).

b) 2ème Méthode: par transfert de phase (11).

Dans un flacon placé sur un agitateur magnétique sont introduits 0,01 mole de phénol ou *p*-crésol, 0,015 mole de soude caustique, 50 ml de chlorure de méthylène et 50 ml d'eau distillée.

A cette solution bien homogénéisée sont ajoutés, goutte à goutte, 0,030 mole d'agent d'alkylation (dérivé chlore ou bromé) puis 0,001 mole de sel d'ammonium quaternaire (le chlorure de triéthylbenzylammonium préparé en faisant tomber goutte à goutte 0,74 mole de triéthylamine anhydre sur une solution de 88 g d'alcool absolu et de 0,211 mole de chlorure de benzyle, puis en agitant pendant trente minutes et en abandonnant ensuite la solution pendant 3 à 4 jours jusqu'à apparition de cristaux qui sont lavés à l'éther puis recristallisés dans l'alcool absolu).

L'agitation à température ambiante est maintenue pendant 12 heures.

La phase organique est alors recueillie tandis que la phase aqueuse est extraite deux fois par 20 ml de chlorure de méthylène. Le solvant est évaporé, puis, au résidu, sont ajoutés 50 ml d'eau distillée. Après extraction à l'éther, la phase organique est lavée deux fois par une solution d'ammoniacque 2N, ensuite avec une solution de soude 2N pour éliminer le phénol non transformé et enfin avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, le résidu est distillé.

Les rendements sont légèrement supérieurs (5 à 10%) à ceux de la première méthode.

Obtention des phénols orthoallyliques.

Les allylaryléthers sont transposés en phénol ou *p*-crésol orthoallyliques par chauffage à léger reflux pendant quelques heures dans la *N,N*-diméthyl ou *N,N*-diéthylaniline, en utilisant des poids équivalents d'éther et d'amine. Après refroidissement, la solution est diluée dans de l'éther de pétrole, puis, lavée plusieurs fois avec une solution normale glacée d'acide sulfurique afin d'éliminer l'amine utilisée comme solvant.

La phase organique est recueillie et la distillation permet d'obtenir, avec un bon rendement, le phénol allylique correspondant pur dont la structure a été vérifiée par l'étude des spectres de rmn et ir.

Remarque: L'allyl-2 phénol est commercial.

Cyclisation par oxymercuration.

A une solution de 10^{-2} mole d'acétate mercurique dissous dans 16 ml de tétrahydrofurane-eau 50/50 (ou 20 ml de pyridine ou 16 ml d'eau) ou 10^{-2} mole de chlorure mercurique dissous dans 50 ml d'eau, est ajouté, lentement, et en agitant 10^{-2} mole de phénol ou *p*-crésol orthoallylique. La dissolution de l'acétate mercurique dans le mélange tétrahydrofurane-eau donne une coloration jaune intense, due au produit d'hydrolyse de l'acétate, qui disparaît par addition du phénol.

La solution est agitée jusqu'à ce qu'un test, avec une solution de soude à 10%, s'avère négatif sauf pour les composés **16'**, **17'** préparés dans l'eau et **16**, **17** dans la pyridine où le test s'est révélé toujours positif après plusieurs jours d'agitation (test positif: présence d'ions mercuriques).

La réduction de l'organomercurique est effectuée à froid (refroidissement du flacon par de la glace) par une solution basique de borohydrure de sodium, ($0,75 \cdot 10^{-2}$ mole de borohydrure de sodium dissous dans le minimum de solution de soude à 10%). -soit directement, "in situ" dans le milieu réactionnel, après avoir neutralisé l'acide formé au cours de la réaction, par une solution de soude à 10% jusqu'à obtention d'un pH neutre ou légèrement basique. -soit après avoir isolé l'organomercurique. Dans ce cas, il est nécessaire pour obtenir celui-ci pur, d'évaporer le solvant, puis de dissoudre l'organomercurique dans du chloroforme, de laver plusieurs fois à l'eau la phase chloroformique, de sécher celle-ci sur du sulfate de sodium anhydre et enfin d'évaporer le chloroforme.

Après réduction de l'organomercurique, quelle que soit la façon d'opérer, l'agitation est maintenue jusqu'à obtention de mercure métallique. La phase organique est alors recueillie tandis que la phase aqueuse est extraite plusieurs fois au tétrahydrofuranne. Les phases tétrahydrofuranniques sont ensuite séchées sur du sulfate de sodium anhydre puis chromatographiées.

Organomercuriques préparés.

Acétoxymériméthyl-2 dihydro-2,3 benzofuranne (9).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,9 g (74%), $F = 79-81^\circ$ (éthanol); r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 6,95 (m, 4H, Ar-H), 5,1 (m, 1H, CH), 3,05 (m, 2H, CH₂), 2,25 (m, 2H, CH₂HgOAc), 1,95 (s, 3H, CH₃COO).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₂HgO₃: C, 33,6; H, 3,0; O, 12,2. Trouvé: C, 33,7; H, 3,0; O, 12,3.

Acétoxymériméthyl-2 méthyl-6 dihydro-2,3 benzofuranne (10).

Ce composé a été obtenu, sous forme d'huile, avec un rendement de 2,85 g (70%); r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 6,95 (m, 3H, Ar-H), 5,0 (m, 1H, CH), 3,0 (m, 2H, CH₂), 2,11 (s, 3H, CH₃), 1,95 (s, 3H, CH₃COO).

Anal. Calculé pour C₁₂H₁₄HgO₃: C, 35,4; H, 3,4; O, 11,8. Trouvé: C, 35,3; H, 3,4; O, 11,7.

Acétoxymériméthyl-2 méthyl-3 dihydro-2,3 benzofuranne *cis* et *trans* (11).

Ce mélange a été obtenu avec un rendement de 3,7 g (91%), $F = 58-59^\circ$ (hexane); r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: *cis*: 6,9 (m, 4H, Ar-H), 4,95 (m, 1H, CH en position 2), 3,37 (m, 1H, CH en position 3), 1,21 (d, 3H, J = 6,8 Hz, CH₃), 1,96 (s, 3H, CH₃COO); *trans*: 6,9 (m, 4H, Ar-H), 4,49 (m, 1H, CH en position 2), 2,97 (m, 1H, CH en position 3), 1,3 (d, 3H, J = 6,8 Hz, CH₃), 1,96 (s, 3H, CH₃COO).

Anal. Calculé pour C₁₂H₁₄HgO₃: C, 35,4; H, 3,4; O, 11,8. Trouvé: C, 35,4; H, 3,3; O, 11,7.

Acétoxymériméthyl-2 diméthyl-3,6 dihydro-2,3 benzofuranne *cis* et *trans* (12).

Ce mélange a été obtenu avec un rendement de 2,8 g (67%), $F = 63-65^\circ$ (hexane); r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: *cis*: 6,76 (m, 3H, Ar-H), 4,95 (m, 1H, CH en position 2), 3,34 (m, 1H, CH en position 3), 2,25 (s, 3H, CH₃), 1,29 (d, 3H, J = 6,8 Hz, CH₃); *trans*: 6,76 (m, 3H, Ar-H), 4,49 (m, 1H, CH en position 2), 2,92 (m, 1H, CH en position 3), 2,25 (s, 3H, CH₃), 1,2 (d, 3H, J = 6,8 Hz, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₆HgO₃: C, 37,0; H, 3,8; O, 11,4. Trouvé: C, 37,1; H, 3,8; O, 11,4.

Acétoxymériméthyl-2 méthyl-2 dihydro-2,3 benzofuranne (13).

Ce composé a été obtenu, sous forme d'huile, avec un rendement de 3,05 g (75%); r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 7,00 (m, 4H, Ar-H), 3,06 (s, 2H, CH₂), 2,32 (s, 2H, CH₂HgOAc), 1,96 (s, 3H, CH₃COO), 1,62 (s, 3H, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₂H₁₄HgO₃: C, 35,4; H, 3,4; O, 11,8. Trouvé: C, 35,4; H, 3,5; O, 11,7.

Ethyl-2(acétoxymériméthyl-1) dihydro-2,3 benzofuranne (14) et Acétoxymériméthyl-3 diméthyl-2,6 trihydro-2,3,4 benzopyranne (15).

Ce mélange a été obtenu, sous forme d'huile, avec un rendement de 3,15 g (78%); r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 14: 6,93 (m, 4H, Ar-H), 4,89 (m, 1H, CH-O), 1,97 (s, 3H, CH₃COO), 1,47 (d, 3H, CH₃); 15: 6,93 (m, 4H, Ar-H); 4,33 (m, 1H, CH-O), 1,97 (s, 3H, CH₃COO), 1,39 (d, 3H, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₂H₁₄HgO₃: C, 35,4; H, 3,4; O, 11,8. Trouvé: C, 35,5; H, 3,4; O, 11,7.

Ethyl-2(acétoxymériméthyl-1) méthyl-6 dihydro-2,3 benzofuranne (16) et Acétoxymériméthyl-3 diméthyl-2,6 trihydro-2,3,4 benzopyranne (17).

Ce mélange a été obtenu avec un rendement de 3,55 g (85%, tétrahydrofuranne-eau), 3,15 g (75%, eau), 2,75 g (65%, pyridine), $F = 140-142^\circ$ (éthanol); r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 16: 6,8 (m, 3H, Ar-H), 4,87 (m, 1H, CH-O), 2,25 (s, 3H, CH₃), 1,98 (s, 3H, CH₃COO), 1,47 (d, 3H, CH₃); 17: 6,8 (m, 3H, Ar-H), 4,33 (m, 1H, CH-O), 2,22 (s, 3H, CH₃), 1,98 (s, 3H, CH₃COO), 1,41 (d, 3H, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₆HgO₃: C, 37,0; H, 3,8; O, 11,4. Trouvé: C, 36,9; H, 3,8; O, 11,4.

Ethyl-2(chloromériméthyl-1) méthyl-6 dihydro-2,3 benzofuranne (16') et Chloromériméthyl-3 diméthyl-2,6 trihydro-2,3,4 benzopyranne (17').

Ce mélange a été obtenu avec un faible rendement impossible à déterminer en raison de l'impureté du produit (présence de chlorure mercurique); r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 16': 6,8 (m, 3H, Ar-H), 4,48 (m, 1H, CH-O), 2,25 (s, 3H, CH₃), 1,47 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃); 17': 6,8 (m, 3H, Ar-H), 4,40 (m, 1H, CH-O), 2,25 (s, 3H, CH₃), 1,47 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₃ClHgO: C, 33,2; H, 3,2; O, 4,0; Cl, 8,9. Trouvé: C, 33,3; H, 3,3; O, 4,0; Cl, 9,0.

Acétoxymériméthyl-2 phényl-3 dihydro-2,3 benzofuranne *cis* et *trans* (18).

Ce mélange a été obtenu avec un rendement de 4 g (85%), $F = 130-132^\circ$ (éthanol); r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: *cis*: 7,07 (m, 4H, Ar-H), 5,22 (m, 1H, CH-O), 4,48 (d, 1H, J = 8,5 Hz, CH-C₆H₅), 1,9 (s, 3H, CH₃COO); *trans*: 7,07 (m, 4H, Ar-H), 4,74 (m, 1H, CH-O), 4,04 (d, 1H, J = 8,5 Hz, CH-C₆H₅), 1,9 (s, 3H, CH₃COO).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₆HgO₃: C, 43,5; H, 3,4; O, 10,2. Trouvé: C, 43,5; H, 3,3; O, 10,3.

Hétérocycles démercurés.

Les produits démercurés ont été isolés par cpy préparative. Les rendements n'ont donc pas été déterminés, toutefois, nous pouvons estimer qu'ils sont légèrement inférieurs (5 à 10%) à ceux des organomercuriques correspondants en raison de la présence de phénol orthoallylique de départ obtenu par ouverture de l'hétérocycle au moment de la réaction de réduction.

Méthyl-2 dihydro-2,3 benzofuranne (19).

Ce composé avait r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 6,95 (m, 4H, Ar-H), 4,85 (m, 1H, CH), 3,03 (m, 2H, CH₂), 1,43 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃).

Anal. Calculé pour C₉H₁₀O: C, 80,5; H, 7,4. Trouvé: C, 80,6; H, 7,5.

Diméthyl-2,6 dihydro-2,3 benzofuranne (20).

Ce composé avait r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 6,78 (m, 3H, Ar-H), 4,85 (m, 1H, CH), 3,00 (m, 2H, CH₂), 2,28 (s, 3H, CH₃), 1,45 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₂O: C, 81,0; H, 8,1. Trouvé: C, 81,1; H, 8,1.

Diméthyl-2,3 dihydro-2,3 benzofuranne (21).

Ce composé avait r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: *cis*: 7,00 (m, 4H, Ar-H), 5,86 (m, 1H, CH en position 2), 3,38 (m, 1H, CH en position 3), 1,38 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃), 1,18 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃); *trans*: 7,00 (m, 4H, Ar-H), 4,28 (m, 1H, CH en position 2), 3,10 (m, 1H, CH en position 3), 1,5 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃ en position 2), 1,35 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃ en position 3).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₂O: C, 81,0; H, 8,1. Trouvé: C, 81,1; H, 8,0.

Triméthyl-2,3,6 dihydro-2,3 benzofuranne (22).

Ce composé avait rmn (deutériorchloroforme) δ ppm: *cis*: 6,75 (m, 3H, Ar-H), 4,77 (m, 1H, CH en position 2), 3,3 (m, 1H, CH en position 3), 2,27 (s, 3H, CH₃), 1,35 (d, 3H, J = 6,5-Hz, CH₃ en position 2), 1,15 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃ en position 3); *trans*: 6,75 (m, 3H, Ar-H), 4,25 (m, 1H, CH en position 2), 3,00 (m, 1H, CH en position 3), 2,27 (s, 3H, CH₃), 1,45 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃ en position 2), 1,3 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃ en position 3).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₄O: C, 81,4; H, 8,6. Trouvé: C, 81,5; H, 8,6.

Diméthyl-2,2 dihydro-2,3 benzofuranne (23).

Ce composé avait rmn (deutériorchloroforme) δ ppm: 7,00 (m, 4H, Ar-H), 1,5 (s, 6H, (CH₃)₂), 3,02 (s, 2H, CH₂).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₂O: C, 81,0; H, 8,1. Trouvé: C, 81,0; H, 8,0.

Ethyl-2 dihydro-2,3 benzofuranne (24).

Ce composé avait rmn (deutériorchloroforme) δ ppm: 7,00 (m, 4H, Ar-H), 4,7 (m, 1H, CH), 1,05 (t, 3H, J = 7 Hz, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₂O: C, 81,0; H, 8,1. Trouvé: C, 81,0; H, 8,1.

Méthyl-2 trihydro-2,3,4 benzopyranne (25).

Ce composé avait rmn (deutériorchloroforme) δ ppm: 6,95 (m, 4H, Ar-H), 4,03 (m, 1H, CH), 1,4 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₂O: C, 81,0; H, 8,1. Trouvé: C, 81,1; H, 8,2.

Ethyl-2 méthyl-6 dihydro-2,3 benzofuranne (26).

Ce composé avait rmn (deutériorchloroforme) δ ppm: 6,75 (m, 3H, Ar-H), 4,65 (m, 1H, CH), 2,28 (s, 3H, CH₃), 1,03 (t, 3H, J = 7 Hz, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₄O: C, 81,4; H, 8,6. Trouvé: C, 81,3; H, 8,7.

Diméthyl-2,6 trihydro-2,3,4 benzopyranne (27).

Ce composé avait rmn (deutériorchloroforme) δ ppm: 6,75 (m, 3H, Ar-H), 4,05 (m, 1H, CH), 2,23 (s, 3H, CH₃), 1,38 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₄O: C, 81,4; H, 8,6. Trouvé: C, 81,4; H, 8,6.

Méthyl-2 phényl-3 dihydro-2,3 benzofuranne (28).

Ce composé avait rmn (deutériorchloroforme) δ ppm: *cis*: 7,00 (m, 4H, Ar-H), 1,04 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃); *trans*: 7,00

(m, 4H, Ar-H), 1,04 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃); *trans*: 7,00 (m, 4H, Ar-H), 1,54 (d, 3H, J = 6,5 Hz, CH₃).

Anal. Calculé pour C₁₅H₁₄O: C, 85,7; H, 6,7. Trouvé: C, 85,6; H, 6,7.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) V. Spéziiale, J. Roussel et A. Lattes, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 771 (1974).
- (2) V. Spéziiale, M. Amat et A. Lattes, *ibid.*, **13**, 349 (1976).
- (3) G. Frater et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta.*, **50**, 255 (1967).
- (4) E. Schmid, G. Frater, H. J. Jansen et H. Schmid, *ibid.*, **55**, 1625 (1972).
- (5) R. Adams et L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1843 (1923).
- (6) Q. R. Bartz, R. F. Miller et R. A. Adams, *ibid.*, **57**, 371 (1935).
- (7) J. J. Périé, Thèse d'Etat, No. 445, Toulouse (1971).
- (8) F. Kremers, F. Roth, E. Tietze et L. Claisen, *Ann. Chem.*, **441**, 211 (1925).
- (9) A. T. Shulgin et A. W. Baker, *J. Org. Chem.*, **28**, 2468 (1963).
- (10) W. M. Lauer et W. F. Filbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1389 (1936).
- (11) A. Mc Killop, J. C. Fiaud et R. P. Hug, *tetrahedron*, **30**, 1379 (1974).
- (12) H. C. Brown et P. Geoghegan, *Organometal. Chem. Synth.*, **1**, 7 (1970).
- (13) H. Hodjat-Kachani, Thèse d'Etat, No. 726, Toulouse (1976).
- (14) T. G. Traylor, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 152 (1959); T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton et R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5715 (1971); D. F. Eaton et T. G. Traylor, *ibid.*, **96**, 1226 (1974).

English Summary.

The intramolecular heterocyclization of *ortho*-allylic phenols by oxymercuration has been realized with compounds having different substituents on the allylic chain. In all cases, only the corresponding benzofuran is formed. However, with a substituent at the terminal carbon of the double bond, we also observed the formation of benzopyran. The influence of the solvent and the mercuric salt on the orientation of this reaction has been examined. There is evidence of a molecular rearrangement during the reduction.