

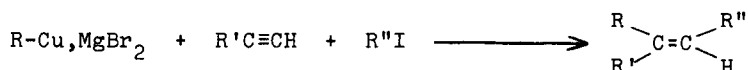
REACTIVITE DES VINYL-CUIVRES. APPLICATION A LA SYNTHÈSE D'ALCOOLS ALLYLIQUES  
SUBSTITUÉS STÉRÉOSPECIFIQUEMENT

J.F. NORMANT<sup>x</sup>, G. CAHIEZ<sup>x</sup>, C. CHUIT<sup>x</sup>, J. VILLIERAS<sup>xx</sup>

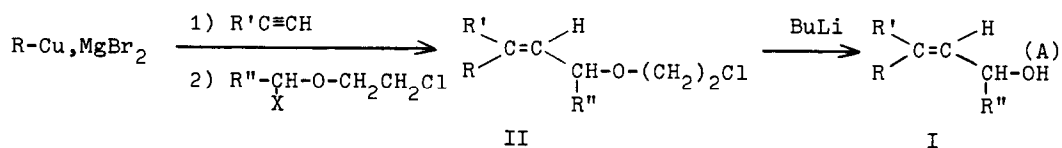
Laboratoires de Chimie des Organoéléments<sup>x</sup> et de Synthèse Organique<sup>xx</sup>  
Tour 44, 4 Place Jussieu, PARIS 5e, France.

(Received in UK 11 May 1973; accepted for publication 21 May 1973)

Nous avons déjà décrit quelques exemples de synthèse d'oléfines trisubstituées stéréospécifiquement (1), selon :



Nous décrivons ici une synthèse stéréospécifique d'alcools allyliques ( $R''=CH_2OH$ ) utile pour accéder aux motifs isoprénoïdes modifiés. Le méthyl-3-pentèn-2-ol-1 cis 1 Z, point de départ de diverses synthèses de l'hormone juvénile, a été obtenu (17%) en 8 étapes selon (2), ou par addition 1-4 stéréospécifique (3,4) sur le pentyn-2-olate d'éthyle suivie d'une réduction par  $LiAlH_4$ . Notre méthode permet d'accéder à cet alcool en 2 étapes (70%) :



Nous avons synthétisé les alcools suivants :

R	R'	R''	X	Rdt% en II	Rdt% en I	Eb/Torr	$n_D^t$	Alcool I
Et	Me	H	Br	82	85	152°/760	1,4440 <sup>21,5</sup>	<u>1</u> Z
iBu	Et	H	Br	78	85	116°/50	1,4550 <sup>20</sup>	<u>2</u> E
Et	Me	Me	Cl	51	75	76-78°/35	1,4437 <sup>20</sup>	<u>3</u> Z

RMN (100 MHz,  $CCl_4$ ,  $\delta$  en ppm/TMS) des alcools I

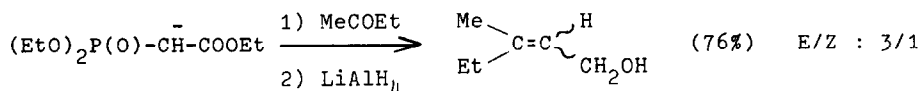
1 Z 0,98 t (3H); 1,70 s (1H); 2,02 q (2H); 2,7 s (OH); 3,98 d ( $CH_2O$ ); 5,22 t (1H)

2 E 0,92 m (9H); 1,88 m (5H); 4,00 m (3H,  $-CH_2-OH$ ); 5,34 t (1H)

$\underline{3}$  Z 1,0 t (3H); 1,16 d (3H); 1,70 s (3H); 2,04 m (2H); 3,10 s (1H);  
3,48 s (OH); 4,44 m (CH-O); 5,10 s (1H).

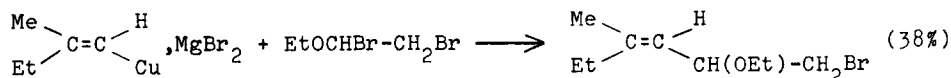
Pour les alcools primaires, les éthers  $\alpha$ -chlorés donnent des rendements inférieurs (66%) aux éthers  $\alpha$ -bromés, alors que l'inverse est observé pour les alcools secondaires.

La stéréospécificité de cette synthèse est vérifiée en préparant le mélange  $\underline{1}$  Z +  $\underline{1}$  E :

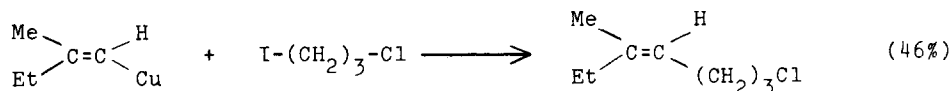


Les deux isomères sont séparés par cpv (SE-30; 2,5m; 80°). En RMN, les CH<sub>3</sub> allyliques résonnent à  $\delta$  1,62 ppm ( $\underline{1}$  E) et 1,70 ppm ( $\underline{1}$  Z). Le produit issu de (A) donne un seul pic en cpv et un spectre de RMN caractéristiques de  $\underline{1}$  Z pur.

Les éthers  $\alpha,\beta$ -dibromés, comme les dihalo 1,2-alcanes, se condensent moins bien :



par contre, l'élimination est moins sensible avec les dihalo-1,3 alcanes :



Nous remercions la DGRST et le CNRS pour leur aide financière.

### Bibliographie

- 1) J.F. NORMANT, G. CAHIEZ, C. CHUIT, A. ALEXAKIS et J. VILLIERAS, J. Organomet. Chem., **40**, C49 (1972).
- 2) K. MORI, M. OHKI, A. SATO et M. MATSUI, Tetrahedron, **28**, 3739 (1972).
- 3) E.J. COREY et A. KATZENELLENBOGEN, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1851 (1969).
- 4) J.B. SIDDALL, M. BISKUP et J.H. FRIED, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1853 (1969).
- 5) J. PAUST et U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. Intern. Ed., 246 (1965).