

OBTEINTION DE β -BROMO-EPOXYDES PAR HALOGENATION
D'ALCOOLS ALLYLIQUES.

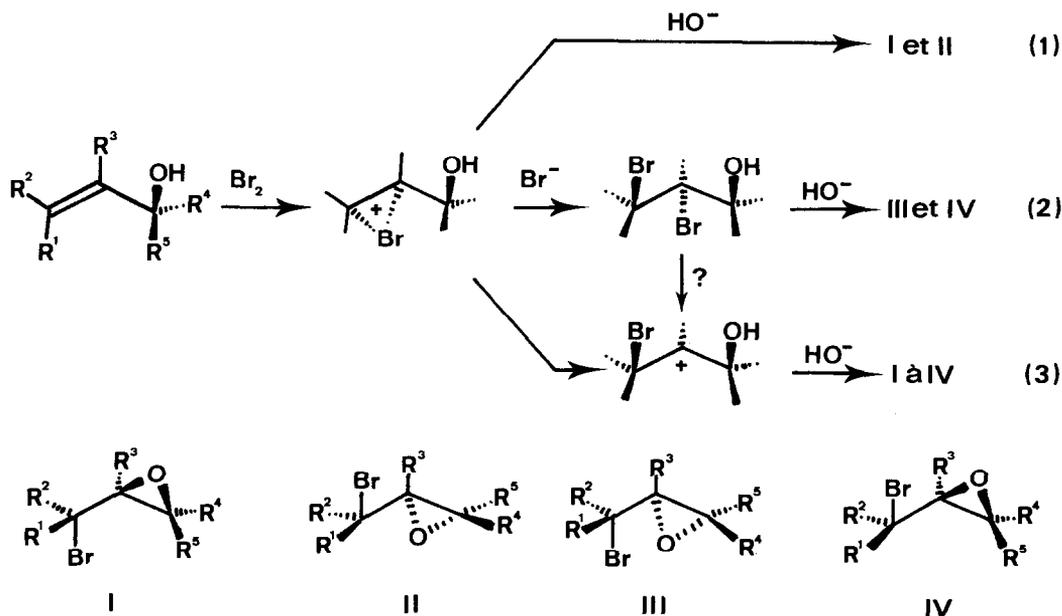
par M. SANTELLI* et J. VIALA

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109
Université d'Aix-Marseille
Rue H. Poincaré, 13397 MARSEILLE CEDEX 4 FRANCE

(Received in France 14 June 1977; received in UK for publication 18 October 1977)

L'halogénéation des alcools éthyléniques peut conduire à des produits cyclisés résultant d'une participation de l'hydroxyle (1 à 4), mais celle-ci est peu observée dans le cas des alcools allyliques (5 à 9, études cinétiques 10, 11).

Nous avons constaté que l'addition du brome à un alcool allylique en solution dans la soude diluée, conduit avec de bons rendements à des β -bromo-époxydes. Les mécanismes proposés pour l'addition électrophile du brome sur une double liaison (avec intervention soit d'un ion bromonium (12) ou d'un complexe π (13), soit d'un carbocation ouvert (14) permettent d'envisager a priori trois processus:



* Université d'ORAN (Algérie).

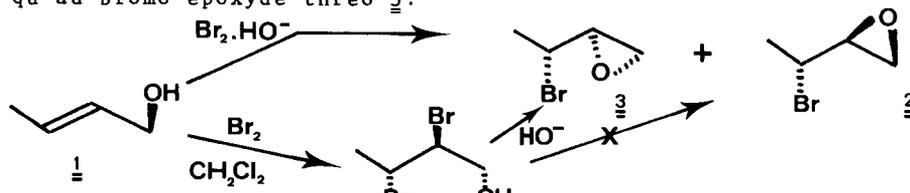
Le mécanisme 1 conduit uniquement aux bromoépoxydes I et II, tandis que les isomères III et IV sont formés selon le processus 2 (avec obtention intermédiaire d'un dibromo-alcool (15). L'intervention d'un carbocation (16) autorise éventuellement la formation des 4 isomères.

La bromation est effectuée par addition de brome à une solution aqueuse basique (1,5 N en soude) de l'alcool allylique (0,1 N),refroidie à 0°C (dans le cas du cyclohexényléthanol 15 , on a ajouté du THF afin d'homogénéiser la solution). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I (17).

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | alcools traités | bromoépoxydes obtenus: stéréoisomères et rendements | autres produits |
|-----------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|-----------------------------|
| H | CH ₃ | H | H | H | <u>1</u> | I (érythro) 57% <u>2</u> III (thréo) 43% <u>3</u> | - |
| H | CH ₃ | CH ₃ | H | H | <u>4</u> | indéterminée 35% <u>5</u> | aldéhyde tiglique 54% |
| H | H | CH ₃ | H | CH ₃ | <u>6</u> | I (isomère Z) 37% <u>7</u> III (isomère E) 63% <u>8</u> | - |
| H | H | H | CH ₃ | CH ₃ | <u>9</u> | I quantitatif <u>10</u> | - |
| H | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | <u>11</u> | I (érythro) 70% <u>12</u> III (thréo) 30% <u>13</u> | - |
| CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | H | <u>14</u> | I (thréo) 87 % <u>13</u> | produits non identifiés 13% |
| H | -(CH ₂) ₄ | CH ₃ | H | | <u>15</u> | - | acétylecyclohexène 60% |

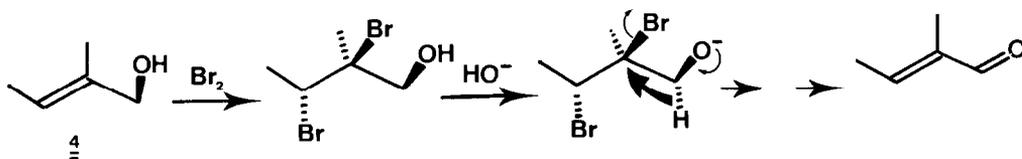
TABLEAU I

Dans le cas de l'alcool crotylique 1, on isole deux diastéréoisomères 2 et 3 en quantité comparable, résultat compatible soit avec le mécanisme 3, soit avec une concurrence de plusieurs mécanismes (le mécanisme 1 conduit à 2, le mécanisme 2 à 3). Nous avons vérifié que le dibromo-2,3 butanol-1 érythro (obtenu par addition de brome sur l'alcool crotylique en solution dans CH₂Cl₂), traité dans les mêmes conditions opératoires ne conduit qu'au bromo-époxyde thréo 3:



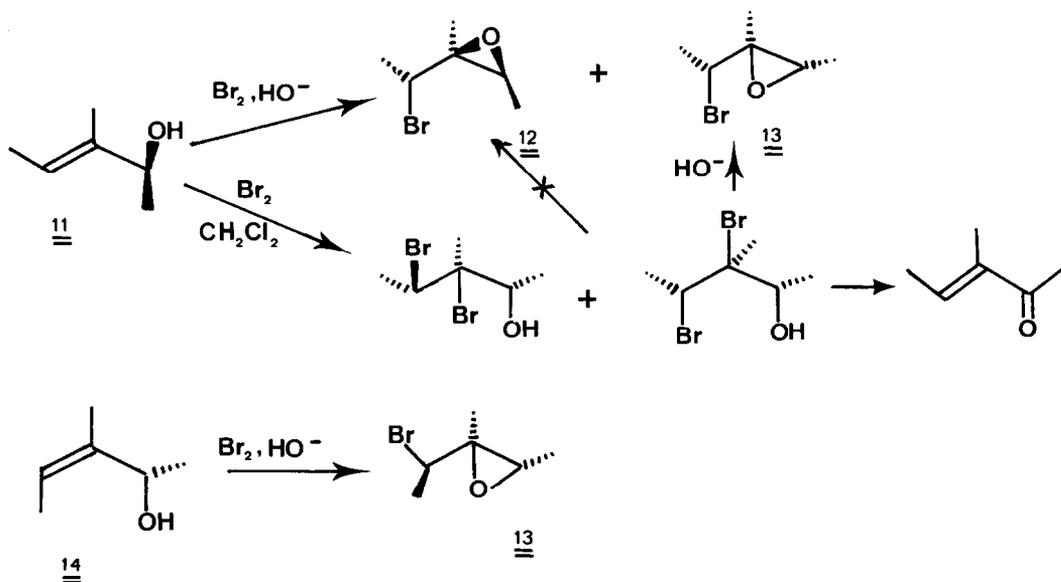
On obtient un seul bromoépoxyde 5 de stéréochimie indéterminée à partir de l'alcool tiglique 4. L'aldéhyde tiglique obtenu conjointement provient de la migration d'un ion hydrure au cours de la solvolysse du dibromo-2,3 méthyl-2 butanol-1 formé intermédiairement, suivie d'une élimination de HBr (18).

Le méthyl-3 butène-3 ol-2 6 conduit seulement à deux bromo-époxydes isomères géométriques 7 et 8.



De même, l'alcool diméthyl-allylique 9 réagit quantitativement. L'halogénéation des méthyl-3 pentène-3 ol-2 (E) 11 et (Z) 14 fait surtout intervenir le mécanisme 1.

Le bromo-époxyde thréo-(E) 13, produit majeur formé à partir de l'isomère (Z) 14, ne peut provenir que de l'intervention d'un ion bromonium, neutralisé par participation de l'anion alcoxy. Le passage par un carbocation en C2 serait très certainement non stéréospécifique et devrait conduire à plusieurs isomères et à des cétones éthyléniques. Si on traite dans les mêmes conditions opératoires le dibromure-alcool obtenu par addition de brome sur l'alcool (E) 11 en solution dans CH_2Cl_2 , on n'obtient qu'un seul bromo-époxyde 13 (il se forme également la méthyl-3 pentène-3 one-2 qui n'apparaît pas lors de la bromation en milieu aqueux basique).



La bromation du cyclohexényl-1 éthanol 15 ne donne aucun bromo-époxyde. Le seul produit identifié est l'acétylcyclohexène que l'on peut également obtenir par traitement en milieu basique du dibromo-alcool correspondant.

Nous avons montré que l'halogénéation des alcools allyliques en milieu basique peut conduire à des β -bromo-époxydes quelle que soit la classe de l'alcool. Cette forte participation doit être attribuable à la basicité du

milieu réactionnel (les travaux antérieurs utilisaient des solvants neutres ou acides). Les rendements sont en général excellents, la seule réaction parasite est la formation éventuelle d'une cétone éthylénique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. LEVISALLES et H. RUDLER, Bull. Soc. Chim., 2059 (1967);
- 2 O. TANAKA, N. TANAKA, T. OHSAWA, Y. IITAKA et S. SHIBATA, Tet. Lett., 4235 (1968); M. NAGAI, N. TANAKA, S. ICHIKAWA et O. TANAKA, Ibid. 4239 (1968);
- 3 D.L.H. WILLIAMS, E. BIENVENUE-GOETZ et J.E. DUBOIS, J. Chem. Soc.(B) 517 (1969);
- 4 E. DEMOLE et P. ENGGIST, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 264 (1969);
- 5 S. WINSTEIN et L. GOODMAN, J. Am. Chem. Soc., 76, 4368 et 4873 (1954);
- 6 B.O. LINDGREN et C.M. SVAHN, Acta Chem. Scand., 24, 2699 (1970);
- 7 V.R. KARTASHOV, E.N. KROM et I.V. BODRIKOV, Zh. Org. Khim., 6, 15 (1970); C.A. 72, 89561r (1970);
- 8 L. BARILI, G. BELLUCCI, C. BERTI, M. GOLFARINI, F.MARIONI et V. SCARTONI Gazz. Chim. Ital., 104, 107 (1974);
- 9 B. GANEM, J. Am. Chem. Soc., 98, 858 (1976);
- 10 J.R. ATKINSON et R.B. BELL, J. Chem. Soc., 3260 (1963);
- 11 J.E. DUBOIS et E. GOETZ, Tet. Lett., 303 (1965);
- 12 J.D. ROBERTS et G.E. KIMBALL, J. Am. Chem. Soc., 59, 947 (1939);
- 13 M.J.S. DEWAR, J. Chem. Soc., 406 et 777 (1946);
- 14 P.B.D. de la MARE, Quart. Reys., 3, 126 (1949)
- 15 Au sujet de la stéréochimie de la cyclodéshydrohalogénéation des halohydrines voir: S. WINSTEIN et R.B. HENDERSON, Heterocyclic Compounds, R.C. ELDERFIELD Ed., Vol. 1, J. WILEY Inc. New-York, 1950;
- 16 L'existence d'une charge positive sur le carbone 3 est peu probable dans les cas étudiés;
- 17 Les données spectrales des composés obtenus sont satisfaisantes. Il ne semble pas qu'il se forme de bromhydrines résultant d'une addition de BrOH (ces bromhydrines seraient cyclisées en β -hydroxy-époxyde dans le solvant basique utilisé. La formation de petites quantités de glycérol substitué difficile à extraire du solvant réactionnel n'est pas à exclure.);
- 18 Dans le cas où la formation d'époxyde à partir d'une bromhydrine est stériquement défavorisée, on observe en milieu basique une migration d'ion hydrure voir par ex.: E. S. GOULD, Mechanism and structure in Organic Chemistry, Holt, Rinehart and Winston , New-york, 1962 p. 568.D'autre part, des exemples de migration 1,2 de substituants aromatiques ont été observés dans le cas de l'halogénéation des alcools tertiaires en milieu neutre: V.R. KARTASHOV, V.P. PUSHKAREV et I.V. BODRIKOV, Zh. Org. Khim., 6, 2184, (1970); C.A. 74, 42042p, (1971)

L'aldéhyde tiglique ne provient pas d'une oxydation de l'alcool par l'hypobromite de sodium, comme il a été précédemment envisagé (5); le n-butanol n'est pas oxydé dans les conditions opératoires.