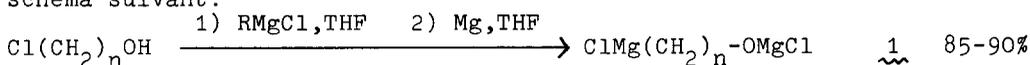


DERIVES ORGANOMAGNESIENS ω -ALCOOLATES: PREPARATION ET PROPRIETES

G.Cahiez, A.Alexakis, J.F.Normant

Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, Université Pierre
et Marie Curie, 4 place Jussieu, F-75230 Paris Cedex 05

L'introduction de motif du type $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ peut être effectuée grâce à divers organométalliques obtenus à partir d'alcools ω -halogénés bloqués¹. Nous décrivons ici une préparation des organomagnésiens ω -alcoolates selon le schéma suivant:



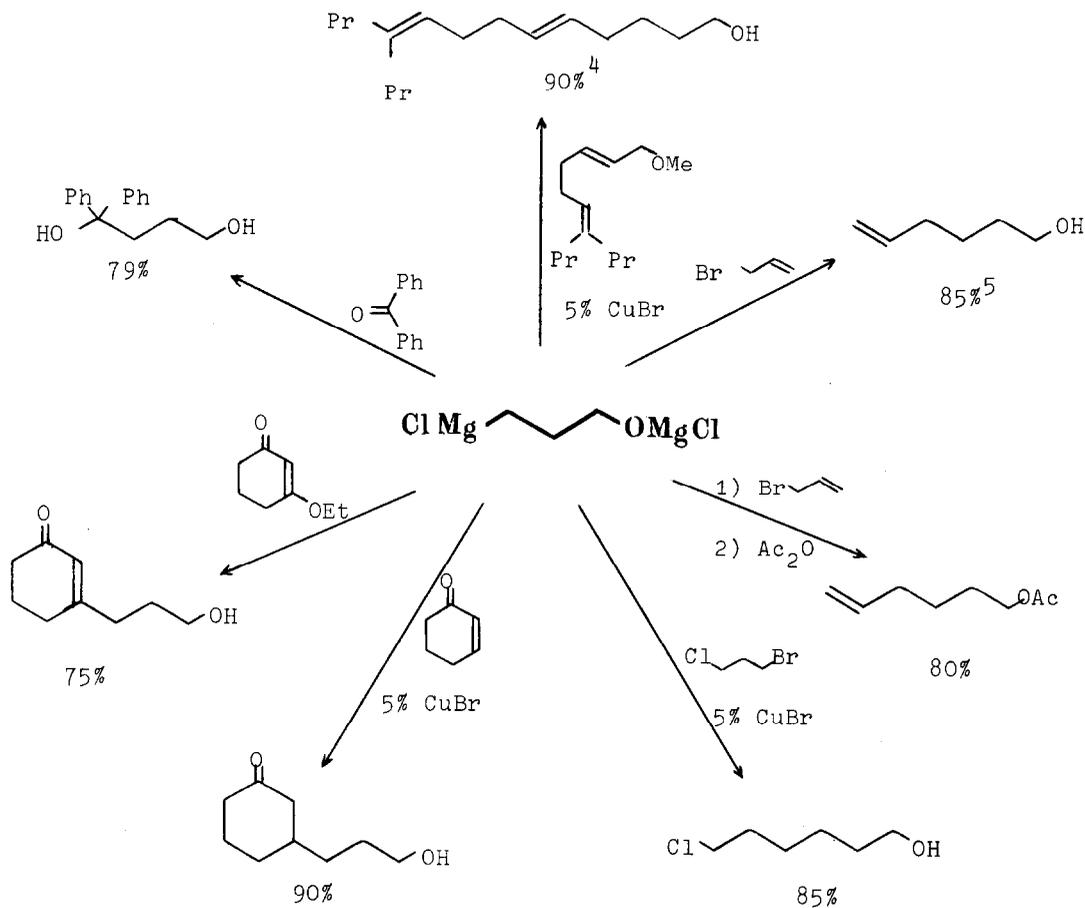
Mode opératoire général: A 0,1M de chloro-alcanol dans 100ml de THF on ajoute à -20°C , 0,1M de RMgCl ($\text{R}=\text{Me}, \text{iPr}$). Après 20mn, on ajoute 0,15 at.g. de Mg et on chauffe à reflux. On ajoute alors deux fois 0,002M de dibromoéthane-1,2 à 1h d'intervalle. On termine en continuant pendant 2h le chauffage à reflux². Il est nécessaire de préparer l'alcoolate magnésien chloré afin d'obtenir une solution homogène. Les rendements sont établis par dosage³. Les solubilités à la température ambiante sont: 1 ($n=3$): 0,3N; ($n=4$) et ($n=6$): 0,8N; 2: 0,5N.

La présence en ω de l'alcoolate magnésien ne semble pas modifier la réactivité de l'organomagnésien qui se comporte normalement vis à vis de divers substrats électrophiles (voir schéma).

Ces réactifs, qui n'étaient pas décrits à notre connaissance, présentent plusieurs avantages:

- introduction directe du motif $-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ ou $-\text{OAc}$ sans blocage-déblocage de l'alcool (délicat en présence de fonctions acido-sensibles),
- homologation facile aux chloro-alcools supérieurs (voir schéma).

Ils sont particulièrement adaptés à la synthèse de phéromones qui comportent souvent une chaîne aliphatique hydroxylée. Nous avons appliqué cette méthode à la synthèse du propylure⁴.



Remerciements Nous remercions la DGRST et le CNRS (LA 239) pour leur aide financière.

Bibliographie

- K.Nützel dans Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, vol.13/2a, 113
 - P.E.Eaton, C.F.Cooper, R.C.Johnson, R.H.Mueller, *J.Org.chem.*, 1972, 37, 1947
 - P.Bakuzis, M.L.F.Bakuzis, *J.Org.chem.*, 1977, 42, 2362
- Pour une quantité plus importante il est préférable d'ajouter au magnésium la solution d'alcoolate contenant 3% de 1-2-dibromoéthane.
- S.C.Watson, J.F.Eastham, *J.Organomet.chem.*, 1967, 9, 165
- A.Alexakis, G.Cahiez, J.F.Normant, *Tetrahedron Letters*, sous presse, 1978
- De même avec 1 (n=4):87% (n=6):90% et avec 2:91%.

(Received in France 3 May 1978; received in UK for publication 5 June 1978)