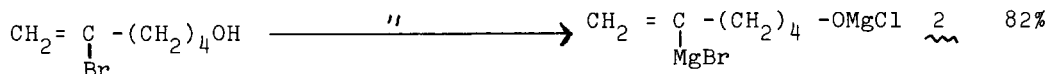
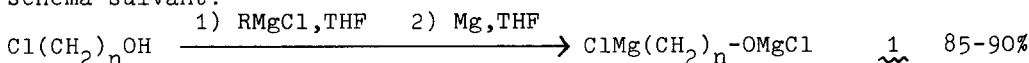


DERIVES ORGANOMAGNESIENS  $\omega$ -ALCOOLATES: PREPARATION ET PROPRIETES

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  $-(CH_2)_nOH$  peut être effectuée grâce à divers organométalliques obtenus à partir d'alcools  $\omega$ -halogénés bloqués<sup>1</sup>. Nous décrivons ici une préparation des organomagnésiens  $\omega$ -alcoolate selon le schéma suivant:



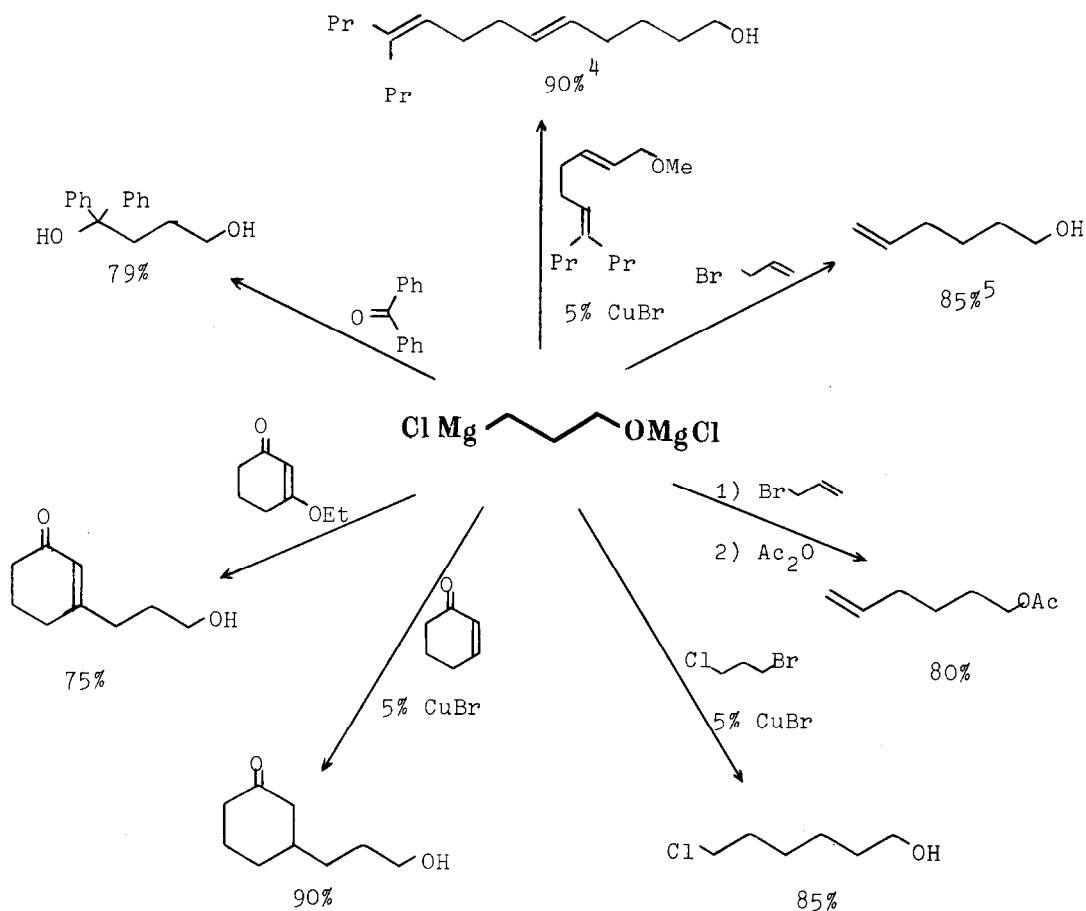
Mode opératoire général: A 0,1M de chloro-alcanol dans 100ml de THF on ajoute à  $-20^\circ C$ , 0,1M de  $RMgCl$  ( $R=Me, iPr$ ). Après 20mn, on ajoute 0,15 at.g. de Mg et on chauffe à reflux. On ajoute alors deux fois 0,002M de dibromoéthane-1,2 à 1h d'intervalle. On termine en continuant pendant 2h le chauffage à reflux<sup>2</sup>. Il est nécessaire de préparer l'alcoolate magnésien chloré afin d'obtenir une solution homogène. Les rendements sont établis par dosage<sup>3</sup>. 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  $\omega$  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  $-(CH_2)_n-OH$  ou  $-OAc$  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 propylure<sup>4</sup>.



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

#### Bibliographie

- 1) a) K.Nützel dans Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, vol.13/2a, 113
- b) P.E.Eaton, C.F.Cooper, R.C.Johnson, R.H.Mueller, J.Org.chem., 1972, 37, 1947
- c) P.Bakuzis, M.L.F.Bakuzis, J.Org.chem., 1977, 42, 2362
- 2) Pour une quantité plus importante il est préférable d'ajouter au magnésium la solution d'alcoolate contenant 3% de 1-2-dibromoéthane.
- 3) S.C.Watson, J.F.Eastham, J.Organomet.chem., 1967, 9, 165
- 4) A.Alexakis, G.Cahiez, J.F.Normant, Tetrahedron Letters, sous presse, 1978
- 5) 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)