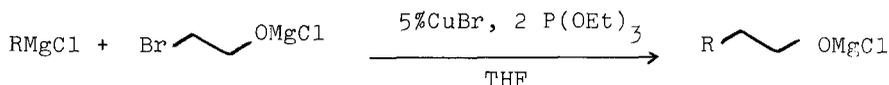


SUBSTITUTION DIRECTE DE L'HALOGENE D'HALOHYDRINES 1-2 PAR DES ORGANO-MAGNESIENS ET LITHIENS EN PRESENCE DE SEL CUIVREUX.

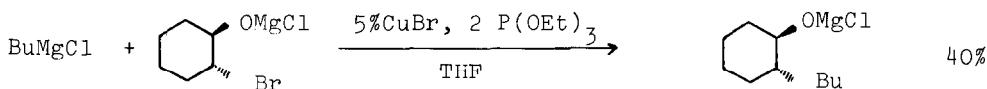
J.F.Normant, T.Mulamba, F.Scott, A.Alexakis, G.Cahiez

Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Université Pierre et Marie Curie, Tour 44, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 France

Nous avons récemment montré que les organomagnésiens se condensaient sur la bromhydrine de l'éthane diol en présence d'une quantité catalytique de sel cuivreux dès la température ambiante¹.

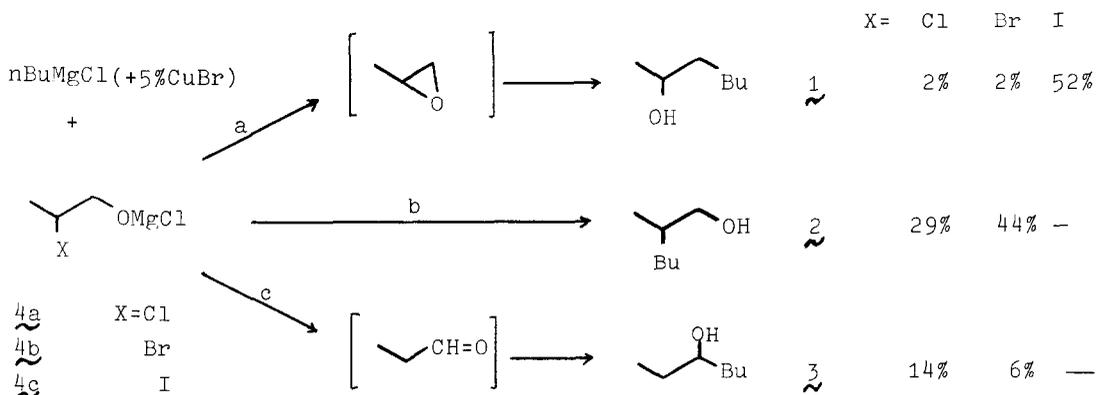


Cette réaction a été étendue au cas d'halohydrines cycliques secondaires:



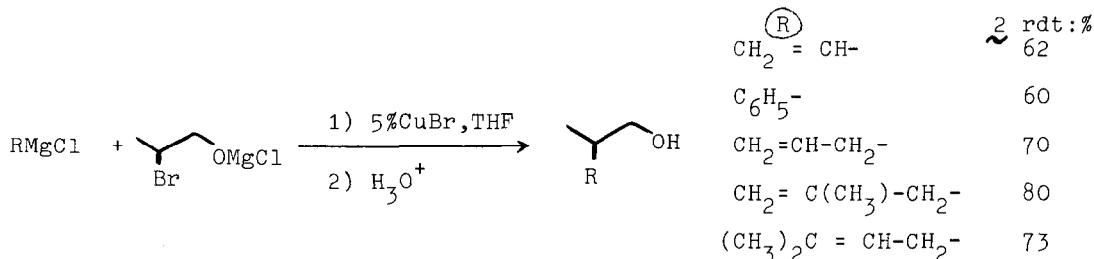
Un résultat analogue avait été obtenu dans ce dernier cas lors de la condensation du diméthylcuprate de lithium sur l'iodhydrine du cyclohexanediol 1-2 trans². L'apparente "rétention" de configuration avait été interprétée par formation intermédiaire d'un époxyde. Nous montrons ici qu'en série acyclique la substitution directe peut avoir lieu.

Les substrats utilisés sont des halogéno-2 propanols qui fournissent des produits différents selon les trois processus d'attaque: époxydation intermédiaire (voie a)-substitution directe (voie b)-transposition de Tiffeneau³ (voie c).



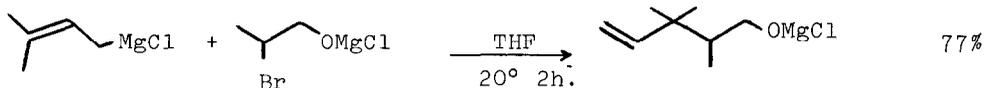
L'iodhydrine $4c$ donne effectivement l'époxyde, attaqué ultérieurement sur le pôle primaire, tandis que $4a$ et surtout $4b$ conduisent, de façon prépondérante, au produit de substitution directe 2 .

Les organomagnésiens vinyliques et allyliques réagissent beaucoup plus sélectivement encore selon la voie b ⁴.

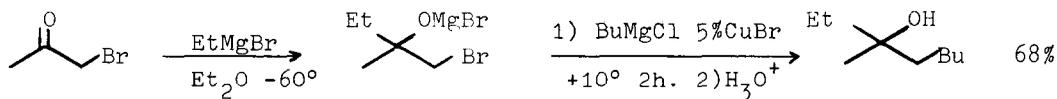


Dans le dernier exemple, l'organomagnésien attaque par son pôle primaire et son pôle tertiaire de façon comparable.

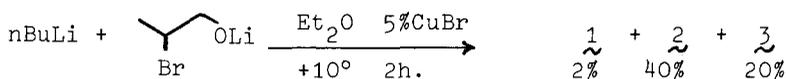
Toutefois, les organomagnésiens allyliques peuvent réagir en l'absence de sel cuivreux: dans ce cas une transposition totale est observée:



Nous avons étendu la réaction des organomagnésiens saturés, catalysée par Cu(I) au cas des α -bromocétones afin de réaliser directement une bisalkylation 1-2.



Des essais d'annélation par l'emploi de dimagnésiens sont en cours d'étude. Notons enfin que la réaction est applicable aux organolithiens:



Nous préciserons prochainement la stéréochimie de ces substitutions sur carbone secondaire ainsi que le rôle favorable de l'atome d'oxygène de l'halohydrine.

En conclusion, la synthèse magnésienne d'alcools primaires ramifiés en α irréalisable à partir d'époxydes d'alcènes terminaux est possible à partir des bromo-2 alcanols-1.

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique (LA 239) et la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (aide PCO P156) pour leur aide financière.

REFERENCES

- J.F.Normant, J.Villieras, F.Scott, Tetrahedron Letters, 3263 (1977)
- G.H.Posner, Organic Reactions, 22, 253 (1975)
- V.Grignard, Ann.chim.Paris, 8, 23 (1905)
- Les produits $\underset{1}{\sim}$ et $\underset{3}{\sim}$ ne sont alors formés qu'à l'état de traces (1 à 2%).

(Received in France 16 July 1978; received in UK for publication 24 July 1978)