

LA COHALOGENATION DES OLEFINES DANS L'OXYDE D'ETHYLENE :
 NOUVEL ACCES AUX ETHERS VINYLALLYLIQUES.

J. RODRIGUEZ, J.P. DULCERE et M. BERTRAND

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences et Techniques -
 Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 13 - France.

SUMMARY : Alkenes 1 a-i are converted in two steps into the allyl vinyl ethers 3 a-i.
 The CLAISEN rearrangement of 3 a-i affords the corresponding γ,δ -unsaturated aldehydes.

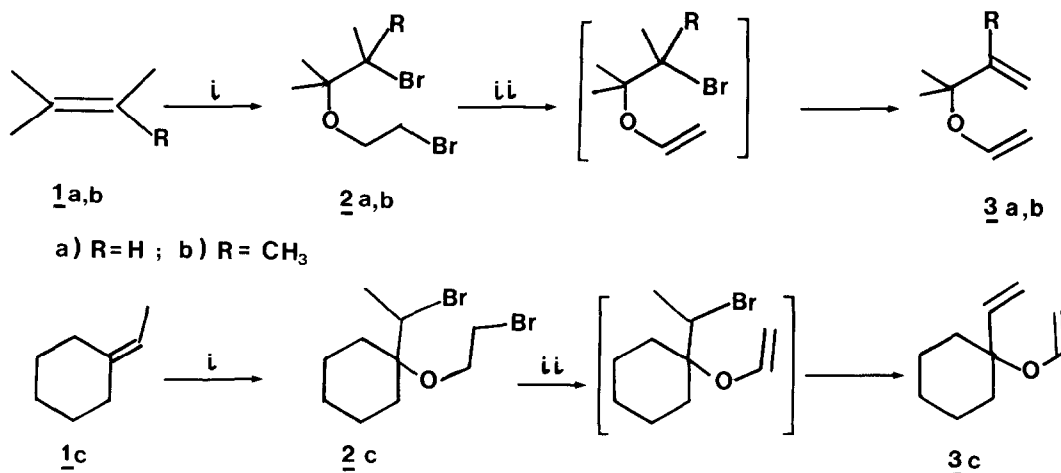
Le réarrangement de CLAISEN (1) a reçu de très nombreuses applications en synthèse (2) depuis la généralisation des méthodes de préparation des éthers vinylallyliques 3 (3).

Nous présentons ici une nouvelle voie d'accès aux éthers 3, qui se transforment thermiquement en aldéhydes γ,δ -éthyléniques et sont obtenus en deux étapes à partir des oléfines non terminales 1 a-i.

- La première étape met à profit la réaction de cohalogénéation des oléfines (4) : l'action du brome sur les oléfines 1 a-i dans l'oxyde d'éthylène conduit, lorsque la réaction est effectuée à -80°C , aux éthers dibromés 2 a-i avec des rendements variant de 60 % (2 h-i) à 90 % (2 a-g).

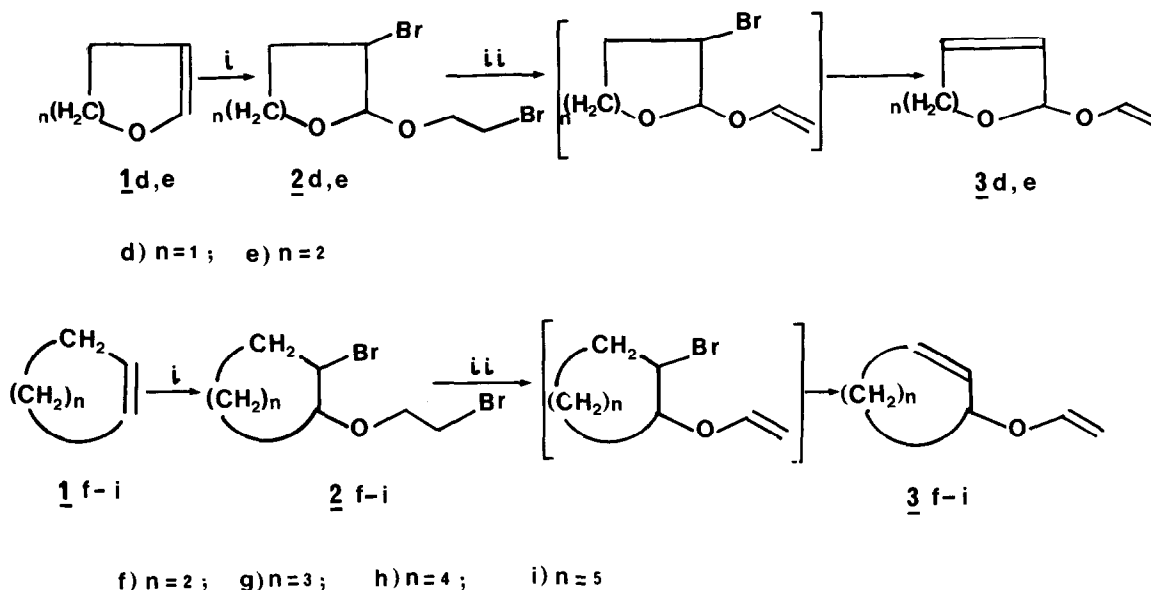
- Le traitement des éthers dibromés 2 par le *t*-butylate de potassium au reflux du benzène en présence de quantités catalytiques d'éther 18-couronne-6 permet d'accéder aux éthers vinylallyliques 3 a-i (75-90 %), précurseurs directs par chauffage des aldéhydes γ,δ -éthyléniques (Schema).

SCHEMA



$i = \text{Br}_2$, oxyde d'éthylène, -80°C ; $ii = t\text{BuOK}$, 18-couronne-6, benzène, reflux.

SCHEMA (suite)



Les éthers vinyliques β -bromés intermédiaires sont facilement isolables lorsque la réaction est effectuée à température ambiante.

On constate que la formation de la double liaison en position allylique résulte :

- Soit de la structure de l'oléfine de départ (**1 a, b, c**),
- Soit de la stéréochimie trans de la réaction de cohalogénéation puisque les conditions opératoires impliquent une réaction d'élimination dont la stéréochimie est également trans (**1 d-i**), ce qui interdit la formation d'une seconde double liaison en α de l'oxygène.

En conclusion, la cohalogénéation des oléfines **1** dans l'oxyde d'éthylène, suivie d'une réaction de déshydrohalogénéation constitue une nouvelle voie d'accès rapide aux éthers vinyllallyliques **3** diversement substitués. Ces composés sont eux-mêmes des précurseurs d'aldéhydes γ,δ -éthyléniques qui peuvent ainsi être préparés dans des conditions particulièrement économiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - L. CLAISEN, Ber., **45**, 3157, (1912).
- 2 - a) G. BENNETT, Synthesis, 589, (1977).
b) S.J. RHOADS, N.R. RAULINS, Org. React., **22**, 1, (1975).
c) F.E. ZIEGLER, Acc. Chem. Res., **10**, 227, (1977).
- 3 - a) W.H. WATANABE, L.E. CONLON, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2828, (1957).
b) K.C. BRANNOCK, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 3379, (1959)
c) A.W. BURGSTALLER, I.C. NORDIN, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 198, (1961).
d) N.B. LORETTE, W.L. HOWARD, J. Org. Chem., **26**, 3112, (1961).
e) P. CRESSON, Bull. Soc. Chim. Fr., 2629, (1964).
f) R. MARBET, G. SAUCY, Helv. Chim. Acta, **50**, 1158, 2091, (1967).
- 4 - a) I.G. DINULESCU, M. AVRAM, C.T. JIJOVICI, M. FARCASIU, C.D. NENITZESCU, Chem. and Ind., 840, (1964)
b) M. BERTRAND, J.P. DULCERE, J. RODRIGUEZ, J.P. ZAHRA, Tetrahedron Letters, **24**, 1967, (1983).

Les données spectroscopiques R.M.N. 1H et ^{13}C , I.R., microanalyses ou spectrométrie de masse sont en accord avec les structures proposées.