

COHALOGENATION DES OLEFINES : APPLICATION A LA SYNTHÈSE D'ALCOOLS ALLYLIQUES

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.

SUMMARY : Alkenes 1 a-f are converted in three steps into the allyl alcohols 4 a-f ; the cohalogenation of alkenes by NBS in alcohols constitutes the first step of this synthesis.

La synthèse d'alcools ou d'esters allyliques à partir des oléfines a constitué l'objet de nombreux travaux récemment publiés (1).

Malheureusement, les méthodes qui conduisent aux meilleurs rendements font appel à des réactifs élaborés, d'emploi délicat ; elles présentent par ailleurs un manque de sélectivité dans le cas des oléfines dissymétriques (1d).

Poursuivant nos travaux sur la cohalogénéation des dérivés insaturés, (2) nous présentons ici une méthode générale de synthèse des alcools allyliques en trois étapes à partir d'oléfinas non terminales :

- La première implique la cohalogénéation des oléfines 1 a-f par la N-bromosuccinimide dans l'alcool benzylique ou le méthanol et conduit, avec de bons rendements, aux éthers β -halogénés 2 a-f (Schéma).

- Lors d'une seconde étape, les éthers allyliques 3 a-f sont isolés par élimination d'hydracide à partir des dérivés 2 a-f, à l'aide de t-BuOK (1,5 équivalent) ou de KOH (6 équivalents) en présence de 18-couronne-6 (quantités catalytiques).

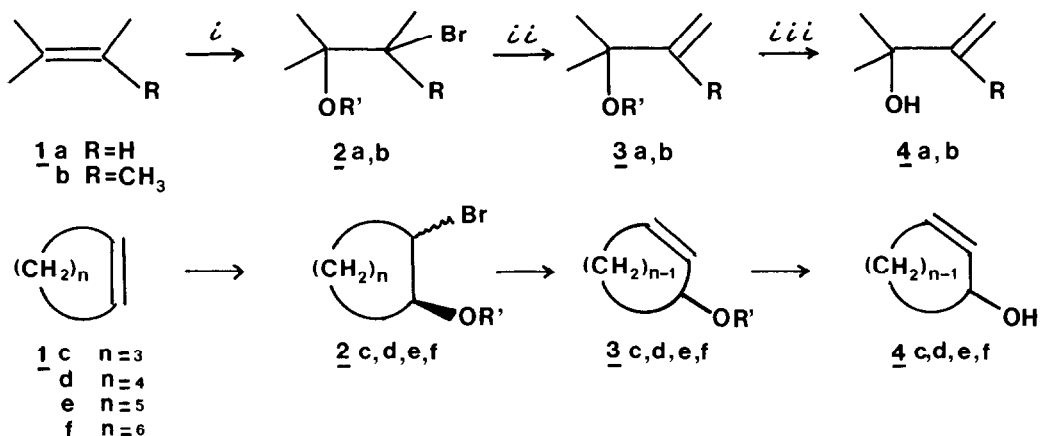
- La fonction alcool est enfin démasquée : la déprotection des éthers est quantitative lorsqu'elle est appliquée aux éthers benzyliques 3 a-f ($R' = CH_2Ph$) [Na/NH₃ liq. (3)] et les éthers méthyliques 3d, 3f ($R' = CH_3$) conduisent aux alcools allyliques correspondants avec des rendements de 70 à 75 % [NaI, t-BuCOCl, K₂CO₃ (4)].

On peut donc voir que les oléfines ainsi traitées par des réactifs courants et bon marché sont converties en alcools allyliques en trois étapes, avec des rendements de 45 à 70 %.

On note une régiospécificité totale de la réaction de cohalogénéation dans le cas du méthyl-2 butène-2 1a.

Enfin, l'absence de produits d'isomérisation lors de la formation des alcools tertiaires 4a et 4b contribue encore à accroître l'intérêt de la méthodologie que nous proposons.

SCHEMA



$\text{R}' = \text{CH}_2\text{Ph}$ $\underline{2a}$: 82% ; $\underline{2b}$: 70% ; $\underline{2c}$: 65% $\text{R}' = \text{CH}_3$ $\underline{2d}$: 100% ; $\underline{2f}$: 90%
 $\underline{2d}$: 70% ; $\underline{2e}$: 61% ; $\underline{2f}$: 50% $\underline{3d}$: 95% ; $\underline{3f}$: 90%
 $\underline{3 a-f}$: 90-95% $\underline{4d}$: 75% ; $\underline{4f}$: 70%
 $\underline{4 a-f}$: 95-98%

i : NBS/R'OH ; *ii* : t-BuOK ou KOH, 18-couronne-6, benzène, reflux : 5 à 9 heures.

iii : -R' = CH₂Ph : Na/NH₃ liq. ; -R' = CH₃ : NaI-t-BuCoCl-K₂CO₃.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - a) D.J. RAWLINSON, G. SOSNOVSKY, *Synthesis*, 1, (1972) ; 567, (1973).
- b) C.S. SHARMA, S.C. SETHI, S. DEV, *Synthesis*, 45, (1974).
- c) M. JULIA, D. MANSUY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1678, (1974).
- d) D.L.J. CLIVE, *Tetrahedron*, 34, 1049, (1978).
- e) S. UEMURA, S. FUKUZAWA, A. TOSHIMITSU, M. OKANO, *Tetrahedron Letters*, 23, 87, (1982).
- f) S. UEMURA, S. FUKUZAWA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105, 2748, (1983).
- 2 - a) M. BERTRAND, J-P DULCERE, J. RODRIGUEZ et J-P ZAHRA, *Tetrahedron Letters*, 24, 1967, (1983).
- b) J. RODRIGUEZ, J-P DULCERE, M. BERTRAND, *Tetrahedron Letters*, sous presse.
- 3 - E.J. REIST, V.J. BARTUSKA, L. GOODMAN, *J. Org. Chem.*, 29, 3725, (1964).
- 4 - A. OKU, T. HARADA, K. KITA, *Tetrahedron Letters*, 23, 681, (1982).

(Received in France 16 October 1983)