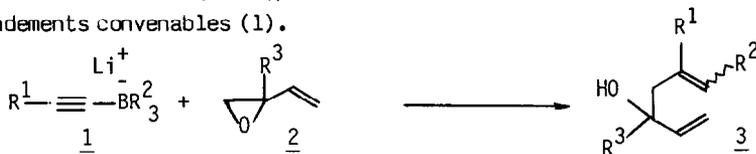


STEREOCHIMIE DE L'OUVERTURE DES EPOXYDES ALLYLIQUES PAR LES  
 ALCYNYL-BORATES

Jean-Manuel MAS, Jacques GORE et Max MALACRIA\*  
 Université Claude Bernard Lyon I, Laboratoire de Chimie Organique 1,  
 Bâtiment n° 308, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE Cédex

**Summary** A chemodifferentiation of the isomers of the vinylboranes resulting from  $S_N$  opening of allylic epoxides by alkynyl-borates authorizes the isolation of pure E isomers of hexa-1,5-diene-3-ol 3.

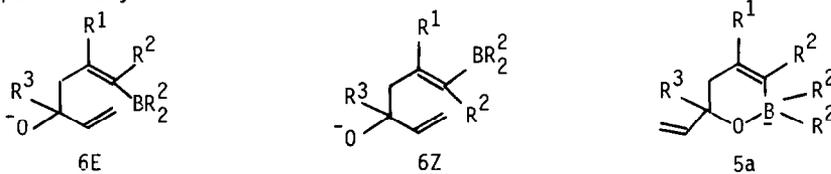
Nous avons récemment montré que les alcynyl-borates 1 constituaient des réactifs de choix pour attaquer les époxydes allyliques 2 selon un processus exclusivement de type  $S_N$  produisant ainsi des hexadiène-1,5-ols-3 3 avec des rendements convenables (1).



Malheureusement, la stéréosélectivité de cette réaction est faible (E/Z = 1,2 à 1,5). Ceci contraste avec le résultat décrit par NOZAKI et coll. (2) qui, dans le cas des époxydes saturés et dans les mêmes conditions, obtenaient l'isomère E de l'alcool 4, à cause de l'existence vraisemblable du seul intermédiaire cyclique 5 comme produit de réaction avant coupure de la liaison carbone-bore par l'acide acétique.

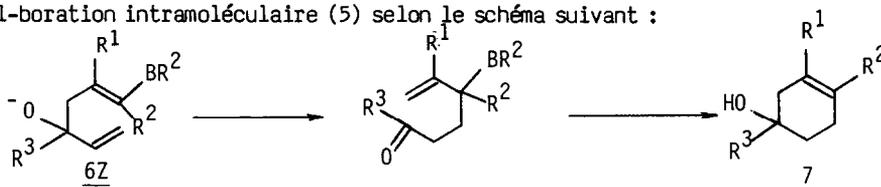


L'absence de stéréosélectivité marquée dans la réaction 1 + 2 devait donc résulter du fait que l'addition de l'alcynyl-borate conduisait simultanément aux deux isomères 6E et 6Z du vinylborane intermédiaire et que la formation de l'hétérocycle 5a pouvait être ralentie, éventuellement par des effets stériques dus à l'encombrement du groupement vinyle.



On pouvait escompter que l'allongement du temps de réaction puisse se traduire par une isomérisation  $6Z \rightarrow 6E \rightarrow 5a$  due à la stabilité de ce dernier composé et donc par l'obtention unique de l'alcool  $3E$  après protonolyse.

Cette obtention unique a effectivement été observée dans les deux séries étudiées (a :  $R^1=nC_4H_9$ ,  $R^2=C_2H_5$ ,  $R^3=CH_3$  ; b :  $R^1=nC_4H_9$ ,  $R^2=C_2H_5$ ,  $R^3=nC_8H_{17}$ ). Le passage de 10H à 48H du temps de réaction 1 + 2 (reflux, THF) se traduit par la disparition progressive de l'isomère  $3Z$  et par l'obtention hautement sélective de  $3E$  (a : 45% ; b : 46%) (3). Toutefois, l'isomérisation attendue  $6Z \rightarrow 6E$  (et par suite  $3Z \rightarrow 3E$ ) n'est pas observée,  $3Z$  étant remplacé dans le produit de la réaction par un nouveau composé auquel la structure 7 a été attribuée sans ambiguïté ( $7a$  : 34% ;  $7b$  : 37%) (4). La formation de 7 résulte d'une nouvelle réaction tandem : oxy-Cope anionique suivi d'une allyl-boration intramoléculaire (5) selon le schéma suivant :



Cette brève étude a donc permis :

\* de résoudre, grâce à la différenciation chimique des deux isomères  $6E$  et  $6Z$  le problème de l'obtention stéréospécifique du diéanol  $3E$  (4).

\* de mettre en évidence une intéressante réaction tandem constituant une voie d'accès à des cyclohexénols diversement substitués.

Nous tentons actuellement, par modification des conditions opératoires et des substituants, d'orienter la réaction vers l'un ou l'autre des deux processus.

(les auteurs remercient la Société Rhône Poulenc Recherches pour son intérêt dans ce travail).

### Références et notes.

1. J.M. MAS, M. MALACRIA et J. GORE, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1985, 1161.
2. M. NARUSE, K. UTIMOTO et H. NOZAKI, Tetrahedron Letters, 1973, 2741 et Tetrahedron, 1974, 30, 3037.
3. La configuration E ou Z des alcools  $3$  est déduite des spectres RMN  $^{13}C$  et plus particulièrement des différences de déplacement chimique du carbone allylique du substituant  $R^1$  (effet  $\gamma$ ).
4. Dans les deux séries étudiées, les alcools  $3E$  et  $7$  sont aisément séparables par chromatographie sur colonne de gel de silice. Par contre,  $3E$  et  $3Z$  ne sont différenciables qu'à l'échelle analytique (CPV, colonne capillaire).
5. a) oxy-Cope anionique : D.A.EVANS, A.M.GOLUB, J.Amer.Chem.Soc., 1975, 97, 4765 R.P.LUTZ, Chemical Reviews, 1984, 84, 205 et références citées.  
b) allylboration des composés carbonylés : G.W.KRAMER et H.C.BROWN, J.Org.Chem., 1977, 42, 2292.

(Received in France 6 May 1986)