

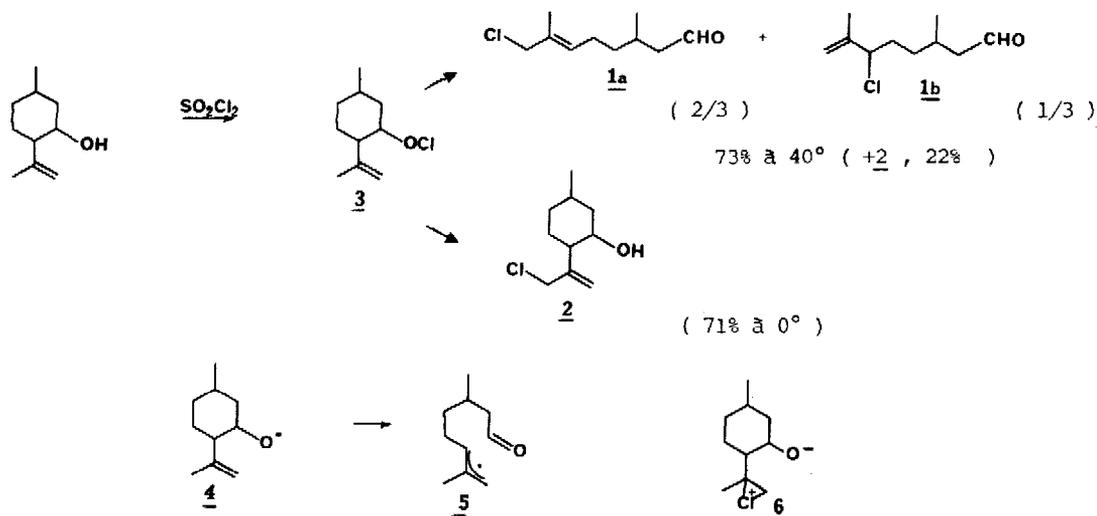
CHLORATION ALLYLIQUE D'OLEFINES DE TYPE ISOPRENIQUE A L'AIDE DU CHLORURE DE SULFURYLE

Michel BULLIARD, Geneviève BALME et Jacques GORE,

Laboratoire de Chimie Organique 1 associé au CNRS, Université Claude Bernard - LYON I
 ESCIL, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE, France.

Summary : Sulfuryl chloride is a convenient reagent for the allylic chlorination of olefins bearing an isopropenyl or isopropylidene moiety. The substitution occurs with good yields and with allylic rearrangement, giving in most cases a secondary chloride.

Nous avons récemment montré (1) que la réaction sur l'isopulégol du chlorure de sulfuryle conduisait à deux types de produits : les chloroaldéhydes 1a et 1b issus d'une réaction de fragmentation, le chloro-10 isopulégol 2 provenant d'une chloration allylique. Il apparaissait alors probable que l'hypochlorite d'isopulégyle 3 était l'intermédiaire commun aux deux processus, et qu'il était, en fonction notamment de la température, soit transformé en le radical alcoxy 4, précurseur, via le radical allylique 5 de 1a et 1b soit en le chloronium 6 source de 2.



Les conditions douces, faciles à mettre en oeuvre, et le bon rendement de la transformation de l'isopulégol en chloro-10 isopulégol 2 se comparaient favorablement aux caractéristiques des réactions précédemment décrites pour effectuer la chloration du même composé (2) ou ceux d'autres

produits comportant un groupe isopropényle ou isopropylidène (3). C'est la raison pour laquelle il nous a paru intéressant de tenter de l'appliquer à d'autres composés terpéniques comportant le même type d'insaturation, les dérivés chlorés obtenus pouvant être utiles notamment en synthèse de diterpènes linéaires. Compte tenu du rôle supposé du groupe hydroxyle, nous avons d'abord appliqué la réaction à des alcools (géraniol, linalol, préinol, etc...). Toutefois, l'acétate de géranyle ayant montré une réactivité identique à celle du géraniol, nous l'avons étendue à d'autres types de composés : cétals et enfin hydrocarbures.

Les résultats de toutes ces réactions figurent dans le tableau I : on peut constater que la chloration allylique est effective pour presque tous les composés étudiés et qu'elle est, le plus souvent, la seule réaction observée ; ce dernier point a pour principal mérite de faciliter grandement la purification.

Par ailleurs, la sélectivité de la réaction envers la double liaison terminale trisubstituée des terpènes acycliques est démontrée par le résultat des chlurations du géraniol, de l'acétate de géranyle et du myrcène (essais II, IX et XI) qui conduisent respectivement aux chlorures allyliques 7, 17 et 19.

De même, le préinol (essai IV) a été chloré sans difficulté avec un bon rendement. La chlorhydrine 10 obtenue pourrait être transformée en époxyde assez rapidement, ce qui améliorerait une synthèse récemment publiée de cet oxirane (4).

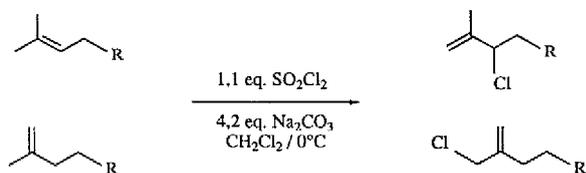
Le linalol (essai III) conduit à une réaction moins sélective, le produit de chloration attendu 8 étant accompagné de l'éther cyclique 9 correspondant à l'attaque nucléophile de l'hydroxyle sur l'ion chloronium intermédiaire.

La formation d'éthers cycliques a été également observée dans le cas du trans hexénol (essai VI). Ces éthers furannique et pyrannique 13 sont facilement séparables par chromatographie du dichlorohexanol 14 issu de la dichloration. Cet exemple illustre la nécessité de la présence d'un groupe isopropényle ou isopropylidène pour obtenir une chloration allylique et non une dichloration (5).

Dans le cas de l'isopenténol (essai V) la réaction est moins sélective, même à plus basse température (-10°C) car on observe également la formation du composé 12 dans une proportion toutefois faible (< 20%) par rapport au produit éthylénique disubstitué. Pour cette réaction que nous avons pratiquée sur 0,1 mole, la purification a été menée à bien par distillation après blocage de la fonction alcool par le chlorure de triméthyl silyle.

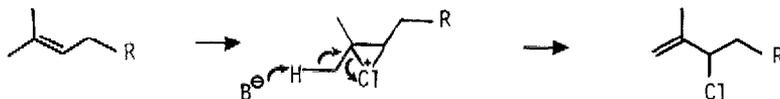
En résumé, nous avons donc mis au point une nouvelle procédure de chloration allylique relativement générale puisque compatible avec un certain nombre de groupes fonctionnels (alcool, ester, acétal). Elle est de plus très facile à mettre en oeuvre puisqu'elle utilise un réactif liquide (SO₂Cl₂) de manipulation aisée, et qu'une simple filtration et évaporation permet l'obtention des produits bruts (6).

Enfin, sur le plan mécanistique, il apparaît probable que cette réaction suit un processus



n°	Substrat	Produit(s) ⁽⁷⁾	Rdt ⁽⁶⁾
I	 isopulégol	 2	71%
II	 géraniol	 7	68%
III	 linalol	 8 + 9	75% 8 et 20% 9
IV	 prénilol	 10	68%
V	 isopenténol	 11 + 12	40%
VI	 hexénol	 13 + 14	42% 13 et 35% 14
VII	 isopulégol	 15	78%
VIII	 isopulégol	 16	60%
IX	 acétate de géranyle	 17	80%
X	 tétrahydromyrcène	 18	80%
XI	 myrcène	 19	69%

alors un alcoolate de type $\underline{6}$ pour les réactions effectuées sur un alcool, ou l'ion chlorure pour celles mettant en jeu les autres composés.



(Les auteurs remercient la Société Rhône-Poulenc-Recherches pour ses encouragements et pour son soutien financier).

REFERENCES et NOTES

1. BULLIARD, M.; BALME, G. et GORE, J. ; *Tetrahedron Lett.* , 1989, 2213.
2. à l'aide de l'acide hypochloreux : HEDGE, S.G. ; VOGEL, M.K. ; SADDLER, J. et HRINYO, T. ; *Tetrahedron Lett.* , 1980, 411.
3. a) à l'aide de l'oxyde de chlore : TORII, S. ; TANAKA, H. ; TADA, N. ; NAGAO, S. et SASAOKA, M. ; *Chem.Lett.*, 1984, 877.
b) par méthode électrochimique : TORII, S. ; UNEYAMA, K. ; NAKAI, T. et YASUDA, T. ; *Tetrahedron Lett.*, 1981, 2291.
c) à l'aide du N-chlorosuccinimide : HORI, T. et SHARPLESS, K.B. ; *J. Org.Chem.*, 1979, 44, 4204.
d) à l'aide de l'hypochlorite de tertiobutyle : SATO, W. ; IKEDA, N. et YAMAMOTO, H. ; *Chem.Lett.*, 1982, 141.
e) à l'aide du chlore : CHABARDES, P. ; MIGNANI, G. et MOREL, D. ; *Brevet Fr.*, 1985, 2555 162, *Chem. Abst.* 1987, 106, 18879K.
f) Il est à noter que l'utilisation du chlorure de sulfuryle pour effectuer la chloration allylique de composés possédant une double liaison terminale avait fait l'objet de travaux ponctuels : MASAKI, Y. ; HASHIMOTO, K. ; SAKUMA, K. et KAJI, K. ; *Chem.Pharm.Bull.*, 1984, 32, 3952.
4. SUZUKI, S. ; FUGITA, Y. ; KOBAYASHI, Y. et SATO, F. ; *Synth.Comm.*, 1986, 16, 491.
5. Les chlorures vicinaux peuvent être préparés par réaction des oléfines avec le chlorure de sulfuryle : KHARASCH, M.S. et BROWN, H.C. ; *J.Amer.Chem.Soc.*, 1939, 61 ; 3432 et KHARASCH, M.S. and ZAVIST, A.F. ; *ibid*, 1951, 73, 964.
6. Mode opératoire type : Le substrat à chlorer (10 mmol) et le carbonate de sodium (4,5 g, 42 mmol) dans le dichlorométhane (40 ml) sont agités vigoureusement à 0°C. Le chlorure de sulfuryle (0,9 ml, 11 mmol) dilué dans le dichlorométhane (10 ml) est ajouté goutte à goutte . La réaction est suivie par CCM et, après disparition du substrat (1 à 2 h), on filtre puis on évapore le solvant. Les dérivés chlorés sont isolés par chromatographie-éclair.
Les structures de tous les composés obtenus ont pu être déduites des spectres infrarouge et de Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du ¹³C
7. Sauf indications, les produits obtenus sont des mélanges de diastéréoisomères.

(Received in France 25 July 1989)