

ACTION DU CHLOROALLYLLITHIUM SUR LES ALDEHYDES ET LES CETONES: SYNTHESE EN UNE ETAPE D'ALCOOLS β -ETHYLENIQUES γ -CHLORES DE CONFIGURATION Z ET D'EPOXYDES α -ETHYLENIQUES BI- OU TRI-SUBSTITUES

A. DOUCOURE, B. MAUZE et L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 14 avril 1982)

Summary

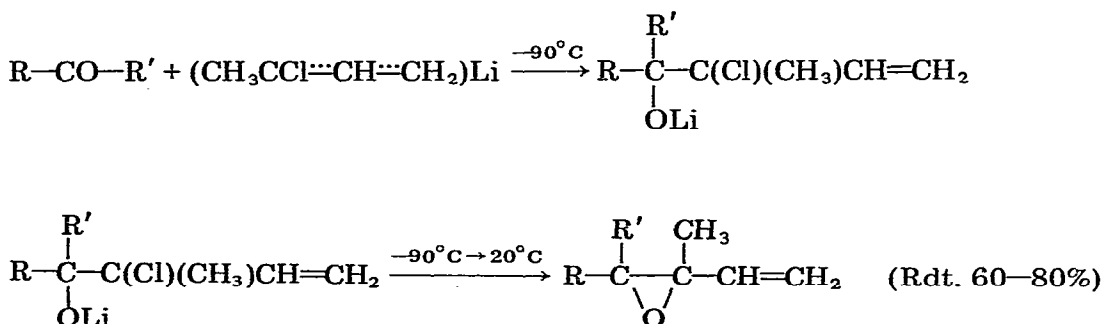
Chloroallyllithium readily reacts with aliphatic and aromatic aldehydes and ketones to produce, in a one-step reaction, *Z*- γ -chlorinated- β -ethylenic alcohols and bi- or tri-substituted epoxides.

Résumé

Le chloroallyllithium agit facilement sur les aldéhydes et cétones, aliphatiques ou aromatiques, pour conduire en une seule étape à des alcools β -éthyléniques γ -chlorés (*Z*) et à des époxydes bi- ou tri-substitués.

Introduction

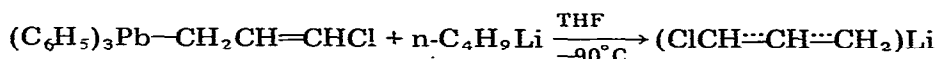
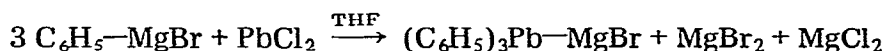
L'un de nous a récemment montré que le *gem*-chloro(méthyl)allyllithium agissait aisément sur les aldéhydes et les cétones, conduisant ainsi en une seule étape à des époxydes α -éthyléniques tri- ou tétra-substitués [1]:



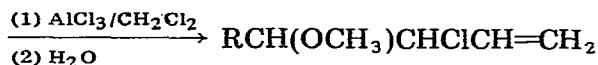
Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement du chloroallyllithium vis à vis des mêmes réactifs.

Préparation du chloroallyllithium

Cet organolithien allylique chloré est facilement préparé à partir du dichloro-1,3 propène (produit commercial), selon un mode opératoire analogue à celui décrit pour la préparation du *gem*-chloro(méthyl)allyllithium, du *gem*-dichloroallyllithium et du *gem*-chloro(triméthylsilyl)allyllithium [1-4]:



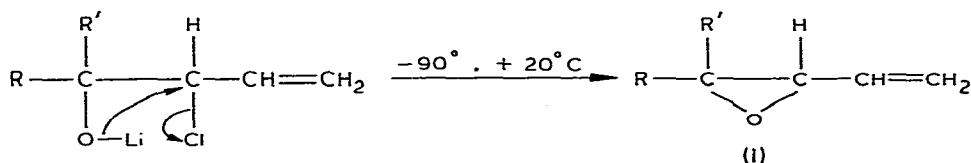
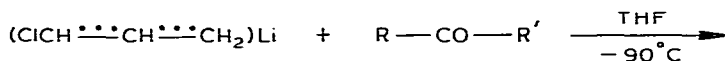
L'obtention d'un tel organolithien est d'autant plus intéressante que la préparation du magnésien dérivant de $\text{ClCH=CHCH}_2\text{Cl}$ n'a pas pu être réalisée [5]. Par contre, le chloro-3-allyltriméthylsilane, dont la préparation a été récemment mise au point [6], est susceptible de concurrencer le chloroallyllithium dans certaines de ses applications; cependant la réactivité d'un tel silane vis à vis des aldéhydes et cétones s'est révélée être très différente de celle observée avec les organolithiens allyliques chlorés [1,3], puisqu'il n'agit pas sur les cétones et qu'avec les aldéhydes, il conduit uniquement aux éthers méthyliques α -chlorés d'alcools homoallyliques [6]:

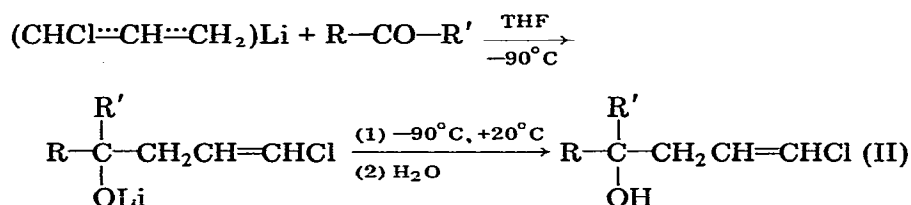


Action du chloroallyllithium sur les aldéhydes et cétones

Comme chaque fois qu'intervient un organométallique de type allylique, la réaction entre le chloroallyllithium et un aldéhyde ou une cétone peut avoir lieu par les deux pôles du système allylique [7,8] et conduire à deux sortes de produits, sauf cas particuliers:

(1) Réaction par le pôle portant l'atome de chlore



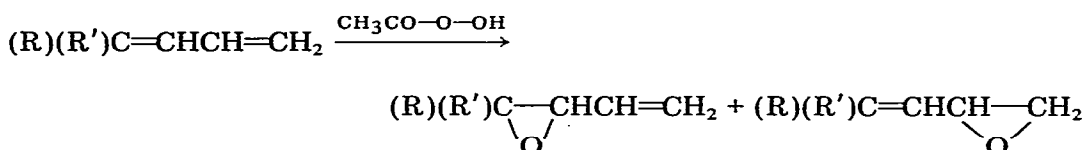
(2) Réaction par le pôle primaire CH_2 

Ces deux réactions sont très intéressantes car la première permet de préparer, en une seule étape, des alcools β -éthyléniques γ -chlorés et la seconde permet d'obtenir, également en une seule étape, des époxydes bi- ou tri-substitués.

Or la synthèse d'alcools β -éthyléniques γ -chlorés est difficile à réaliser: on pourrait envisager l'addition de HCl à des alcools β -acétyléniques vrais, mais si la synthèse de ces alcools est aisément réalisable [9], par contre l'addition de HCl conduira vraisemblablement à un mélange de plusieurs produits chlorés et certainement à un mélange d'isomères *Z* et *E* pour les composés que nous préparons ici.

En ce qui concerne les époxydes α -éthyléniques bi- ou tri-substitués, leur synthèse peut être effectuée selon plusieurs méthodes: époxydation de diènes conjugués [10,11]; cyclisation de diols-1,2 α -éthyléniques, d'halohydrines ou d'autres dérivés de ces diols [10,11]; réaction entre un dérivé carbonylé α -éthylénique et une entité anionique [10,11], cette entité pouvant provenir d'un α -haloester ou composé analogue (réaction de Darzens) ou encore être constituée par un anion α -sélénié [12]; réaction entre un dérivé carbonylé saturé et une entité anionique telle qu'un anion α -chlorophosphonate [13] ou un anion α -soufré [14].

Malheureusement, ces méthodes impliquent souvent un nombre élevé d'étapes et certaines conduisent à des mélanges de composés isomères, par exemple:



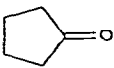
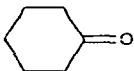
Résultats

Les résultats obtenus dans notre étude figurent dans le Tableau 1. Ils permettent de faire les remarques suivantes:

(1) dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées lors de l'action du *gem*-chloro(méthyl)allyllithium sur les aldéhydes et cétones [1], la réaction a lieu aisément avec une large variété de cétones et aldéhydes, aliphatiques ou aromatiques.

(2) Les cétones aliphatiques conduisent généralement à un mélange d'époxyde et d'alcool, dans des proportions variables selon la structure de la cétone considérée, mais sans qu'il soit possible à l'intérieur de cette catégorie, de dégager des corrélations nettes en fonction des effets électroniques et/ou stériques. Du point

TABLEAU 1
ACTION DU CHLOROALLYLLITHIUM SUR LES DERIVES CARBONYLES

R—CO—R'	Rdt. (%)	Epoxyde (%)	Alcool (%)
C ₂ H ₅ —CO—C ₂ H ₅	48	25 Ia	75 IIa
C ₃ H ₇ —CO—C ₃ H ₇	61	45 Ib	55 IIb
C ₄ H ₉ —CO—C ₄ H ₉	72	28 Ic	72 IIc
	58	100 Id	0
	64	55 Ie	45 IIe
C ₂ H ₅ —CO—C ₄ H ₉	85	59 If	41 II f
C ₂ H ₅ —CO—C ₅ H ₁₁	84	64 Ig	36 IIg
CH ₃ —CO—CH ₂ CH(CH ₃) ₂	30	80 Ih	20 IIh
((CH ₃) ₂ CHCH ₂) ₂ CO	83	80 Ii	20 IIi
CH ₃ —CO—CH(CH ₃) ₂	33	30 Ij	70 IIj
CH ₃ —CO—C(CH ₃) ₃	70	61 Ik	39 IIk
(CH ₃) ₂ CH—CO—CH(CH ₃) ₂	37	54 Il	46 IIl
CH ₃ —CO—C ₆ H ₅	78	5 Im	95 II m
C ₆ H ₅ —CO—C ₆ H ₅	80	0	100 II n
n-C ₆ H ₁₃ CHO	76	12 Io	88 II o
(CH ₃) ₂ CHCHO	63	< 5	>95 II p
(C ₂ H ₅) ₂ CHCHO	81	15 Iq	85 II q
C ₆ H ₅ CHO	67	8 Ir	92 II r
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO	71	0	100 II s
p-ClC ₆ H ₄ CHO	61	55 It	45 II t

de vue pratique, le fait d'obtenir un mélange de ces deux produits n'est pas gênant, car la séparation est facile, compte tenu des points d'ébullition très différents entre eux.

(3) Les cétones mixtes et aromatiques conduisent pratiquement au seul alcool β -éthylénique γ -chloré.

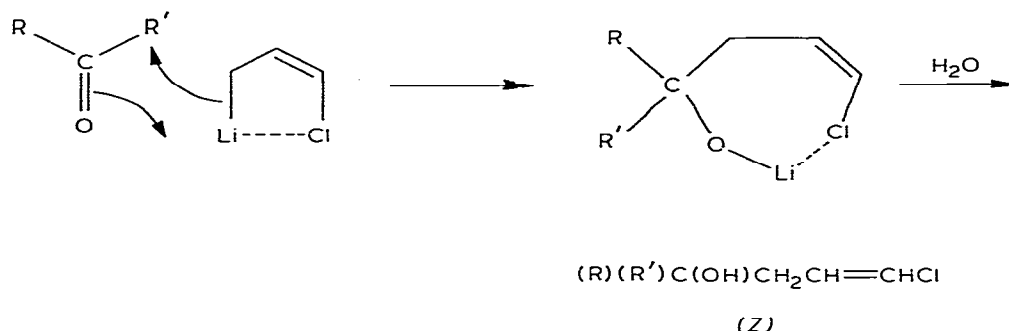
(4) Les aldéhydes aliphatiques, les aldéhydes aromatiques non substitués ou substitués par un groupement électron-donneur, conduisent pratiquement au seul alcool β -éthylénique γ -chloré, tandis qu'un aldéhyde aromatique substitué par un groupement électron-attracteur fournit un mélange 55/45 d'époxyde et d'alcool. Signalons que des époxydes bi-substitués du type de ceux qu'on pouvait attendre ici, ont été récemment obtenus par réduction de cétones chlorées R—COCHClCH=CH₂, suivie d'une cyclisation [15].

(5) En ce qui concerne la configuration des produits obtenus, nous avons pu faire les observations suivantes:

(a) Les époxydes pour lesquels R est différent de R', sont généralement obtenus sous forme d'un mélange d'isomères Z et E: les pourcentages Z/E peuvent être déterminés par CPG et par RMN à 60 MHz et, dans quelques cas, ces stéréoisomères ont pu être identifiés [14,16].

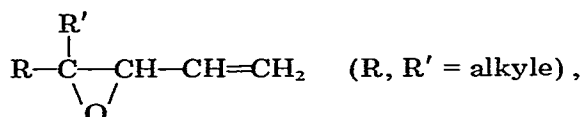
(b) Les alcools β -éthyléniques γ -chlorés correspondent uniquement à la structure Z (étude par RMN à 250 MHz). Cette remarquable stéréospécificité peut se justifier de la manière suivante: comme dans le cas similaire des allyl-oxyorganolithiens [17–19], la forme primaire de l'organolithien halogéné

possède vraisemblablement la configuration *cis*, par suite de l'établissement d'une liaison de coordination entre les atomes de chlore et de lithium:



Conclusion

En résumé, le chloroallyllithium permet de préparer en une seule étape essentiellement: des époxydes tri-substitués (*E* + *Z*)



des alcools β-éthyléniques γ-chlorés tertiaires (R)(R')C(OH)CH₂CH=CHCl (*Z*) (R, R' = alkyle ou aryle) et des alcools β-éthyléniques γ-chlorés secondaires RCHOHCH₂CH=CHCl (*Z*) (R = alkyle ou aryle).

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12M (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques (longueur: 2 m, diamètre: 6.3 mm), (remplissage soit 20% SE30 soit Carbowax 20M) ou avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives (longueur: 3 et 6 m, diamètre: 9.5 mm).

Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR Beckman 4240. Intensités des bandes IR: F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés en solution dans CCl₄ à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R 24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

Tous les produits obtenus ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à ±0.3%.

Préparation du chloroallyllithium

Elle est réalisée selon le mode opératoire décrit dans réf. 1, par l'intermédiaire de l'organoplombique allylique, lui-même obtenu à partir du dichloro-1,3 propène:

$(C_6H_5)_3Pb-CH_2CH=CHCl$, Rdt. 71%, F. 63°C. RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 2.77 (dd, 2, CH_2 , $J(H-H)$ 9.0 Hz, $J(^{207}Pb-H)$ 80 Hz); 5.40–6.40 (m, 2, $CH=CH$); 6.70–8.20 (m, 15, C_6H_5).

$ClCH_2CH=CHCl$, produit commercial, constitué d'un mélange d'isomères $Z/E = 60/40$ environ et contenant en outre une faible quantité de chloro-1 propène; ce produit est purifié par distillation avant utilisation: Eb. 108–110°C/760 mmHg. IR (cm^{-1}): 3080f, 3060f, 1625m ($CH=CHCl$); 930m ($CH=CHCl$ (E)); 755F, 670F ($CH=CHCl$ (Z)).

Aldéhydes et cétones. Les dérivés carbonylés utilisés sont des produits commerciaux. Ils sont séchés sur K_2CO_3 et distillés avant réaction; leur pureté est vérifiée par CPG et spectrographie IR.

Réaction avec les dérivés carbonylés; mode opératoire général

La température étant maintenue à $-90^\circ C$, on verse goutte à goutte 0.045 mol du produit étudié dans le lithien préparé au sein du THF; on maintient sous agitation 15 min à $-90^\circ C$, puis on laisse revenir à température ambiante. L'hydrolyse est effectuée par 50 ml de HCl 1 N et 200 ml d'eau; la phase aqueuse est extraite par 3×80 ml d'éther et les phases organiques sont séchées sur $MgSO_4$. Les produits de la réaction sont ensuite isolés par distillation sous pression réduite.

Produits obtenus

Epoxydes tri-substitués. Ces époxydes présentent tous en IR les bandes caractéristiques suivantes (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 990F, 925F ($CH=CH_2$); une ou plusieurs bandes (m) dans le domaine 900–820 cm^{-1} (C–O–C) [20]. Pour ceux possédant un groupe phényle, on observe en plus 1600m, 1495F (C_6H_5).

Ethyl-4 époxy-3,4 hexène-1 (Ia). Eb. 68°C/65 mmHg; $n_D^{20} = 1.4358$; RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.67–1.12 (m, 6, CH_3); 1.23–1.81 (m, 4, CH_2); 3.11 (d, 1, CH); 5.08–6.08 (m, 3, $CH=CH_2$).

Propyl-4 époxy-3,4 heptène-1 (Ib). Eb. 74°C/13 mmHg; $n_D^{20} = 1.4398$. RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.65–1.17 (m, 6, CH_3); 1.17–1.70 (m, 8, CH_2); 3.00 (d, 1, CH); 5.05–6.05 (m, 3, $CH=CH_2$).

Butyl-4 époxy-3,4 octène-1 (Ic). Eb. 98°C/15 mmHg; $n_D^{20} = 1.4462$. RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.82–1.07 (m, 6, CH_3); 1.07–1.79 (m, 12, $(CH_2)_3$); 3.00 (d, 1, CH); 5.03–6.06 (m, 3, $CH=CH_2$).

Tétraméthylène-1,1 époxy-1,2 butène-3 (Id). Eb. 53°C/13 mmHg; Litt. [14]: Eb. 70°C/22 mmHg; $n_D^{20} = 1.4628$; RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.35–2.15 (m, 8, $(CH_2)_4$); 3.21 (d, 1, CH); 5.0–5.89 (m, 3, $CH=CH_2$).

Pentaméthylène-1,1 époxy-1,2 butène-3 (Ie). Eb. 69°C/13 mmHg; $n_D^{20} = 1.4706$. RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.15–2.00 (m, 10, $(CH_2)_5$); 3.00 (d, 1, CH); 5.03–6.08 (m, 3, $CH=CH_2$).

Ethyl-4 époxy-3,4 octène-1 (If). Eb. 74°C/15 mmHg; $n_D^{20} = 1.4405$; un seul isomère. RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.67–1.09 (m, 6, CH_3); 1.09–1.86 (m, 8, CH_2); 3.03 (d, 1, CH); 5.03–6.09 (m, 3, $CH=CH_2$).

Ethyl-4 époxy-3,4 nonène-1 (Ig). Eb. 78°C/11 mmHg; $n_D^{20} = 1.4426$; un seul isomère. RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.55–1.08 (m, 6, CH_3); 1.08–1.81 (m, 10, CH_2); 2.96 (d, 1, CH); 4.97–6.00 (m, 3, $CH=CH_2$).

Diméthyl-4,6 époxy-3,4 heptène-1 (Ih). Eb. 79°C/70 mmHg; $n_D^{20} = 1.4329$;

un seul isomère. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.75–2.45 (m, 12, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$, CH_3); 3.00 (d, 1, CH); 5.03–6.09 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Méthyl-6 isobutyl-4 époxy-3,4 heptène-1 (Ii). Eb. $83^\circ\text{C}/10\text{ mmHg}$; $n_D^{20} = 1.4415$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.70–1.12 (m, 12, CH_3); 1.12–2.08 (m, 6, $\text{CH}-\text{CH}_2$); 2.97 (d, 1, CH); 5.08–6.12 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Diméthyl-4,5 époxy-3,4 hexène-1 (Ij). Eb. $70^\circ\text{C}/65\text{ mmHg}$; $n_D^{20} = 1.4310$; un seul isomère. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.73–1.26 (m, 9, CH_3); 1.26–1.86 (m, 1, CH); 3.00 (d, 1, CH); 5.03–6.06 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

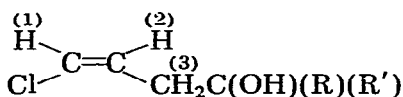
Triméthyl-2,2,3 époxy-3,4 hexène-5 (Ik). Eb. $76^\circ\text{C}/60\text{ mmHg}$; $n_D^{20} = 1.4356$; 2 isomères: 10/90. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.96 (s, 9, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1.15 et 1.20 (2s, 3, CH_3); 3.05 et 3.25 (2d, 1, CH); 5.00–6.05 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Méthyl-5 isopropyl-4 époxy-3,4 hexène-1 (Il). Eb. $62^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$; $n_D^{20} = 1.4408$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.65–1.30 (m, 12, CH_3); 1.30–2.45 (m, 2, CH); 3.15 (d, 1, CH); 5.05–6.15 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Phényl-4 époxy-3,4 pentène-1 (Im). Eb. $88^\circ\text{C}/13\text{ mmHg}$; Litt. [14]: Eb. $100^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$; 2 isomères: 10/90. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.60 et 1.62 (2s, 3, CH_3); 3.30 (d, 1, CH), 4.82–5.55 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.00–7.40 (s, 5, C_6H_5).

Alcools tertiaires β -éthyléniques γ -chlorés

Une étude de la structure de ces alcools tertiaires chlorés effectuée par RMN (250 MHz) a montré que ces produits correspondent à la seule structure Z:



RMN du motif éthylénique (R, R' groupes alkyle). (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 5.90 (dt, 1, H(1)); 6.10 (dt, 1, H(2)); $J(\text{H}(1)-\text{H}(2))$ 7.0 Hz, $J(\text{H}(1)-\text{H}(3))$ 1.6 Hz et $J(\text{H}(2)-\text{H}(3))$ 6.9 Hz.

RMN du motif éthylénique (R alkyle, R' aryle). (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 5.65 (dt, 1, H(1)); 5.95 (dt, 1, H(2)); $J(\text{H}(1)-\text{H}(2))$ 7.0 Hz, $J(\text{H}(1)-\text{H}(3))$ 1.6 Hz et $J(\text{H}(2)-\text{H}(3))$ 6.9 Hz. Le motif éthylénique ne sera pas détaillé par la suite dans le spectre RMN de chaque composé.

Ces alcools éthyléniques chlorés présentent tous en IR les bandes caractéristiques suivantes: 3420–3400F (OH); 1635F; 750F, 690F ($\text{CH}=\text{CHCl}$ (Z)). Pour ceux possédant un groupe phényle, on observe en plus 1600m, 1495F.

Chloro-1 éthyl-4 hexène-1 ol-4 (Z) (IIa). Eb. $89^\circ\text{C}/10\text{ mmHg}$; $n_D^{20} = 1.4726$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.63–1.05 (m, 6, CH_3); 1.17–1.64 (m, 4, CH_2); 2.10 (s, 1, OH); 2.33 (dd, 2, CH_2); 5.65–6.25 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 propyl-4 heptène-1 ol-4 (Z) (IIb). Eb. $112^\circ\text{C}/13\text{ mmHg}$; $n_D^{20} = 1.4693$; RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.66–1.15 (m, 6, CH_3); 1.15–1.58 (m, 8, CH_2); 1.68 (s, 1, OH); 2.30 (dd, 2, CH_2); 5.69–6.21 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 butyl-4 octène-1 ol-4 (Z) (IIc). Eb. $136^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$; $n_D^{20} = 1.4700$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.67–1.07 (m, 6, CH_3); 1.07–1.67 (m, 12, $(\text{CH}_2)_3$); 2.03 (s, 1, OH); 2.31 (dd, 2, CH_2); 5.59–6.20 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 pentaméthylène-4,4 butène-1 ol-4 (Z) (Ile). Eb. $72^\circ\text{C}/0.05\text{ mmHg}$; $n_D^{20} = 1.5014$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.15–1.85 (m, 10, $(\text{CH}_2)_5$); 1.96 (s, 1, OH); 2.30 (dd, 2, CH_2); 5.65–6.25 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 éthyl-4 octène-1 ol-4 (Z) (IIf). Eb. 116°C/15 mmHg; $n_D^{20} = 1.4712$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.63–1.10 (m, 6, CH_3); 1.10–1.75 (m, 8, CH_2); 1.86 (s, 1, OH); 2.31 (dd, 2, CH_2); 5.60–6.20 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 éthyl-4 nonène-1 ol-4 (Z) (IIg). Eb. 119°C/11 mmHg. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.78–1.10 (m, 6, CH_3); 1.10–1.78 (m, 11, CH_2 , OH); 2.30 (dd, 2, CH_2); 5.50–6.15 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 diméthyl-4,6 heptène-1 ol-4 (Z) (IIh). Eb. 94°C/23 mmHg; $n_D^{20} = 1.4675$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.80–1.86 (m, 12, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$, CH_3); 2.03 (s, 1, OH); 2.33 (dd, 2, CH_2); 5.60–6.20 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 méthyl-6 isobutyl-4 heptène-1 ol-4 (Z) (IIi). Eb. 82°C/0.05 mmHg; $n_D^{20} = 1.4680$; RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.56–2.13 (m, 19, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$, OH); 2.36 (dd, 2, CH_2); 5.60–6.23 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 diméthyl-4,5 hexène-1 ol-4 (Z) (IIj). Eb. 88°C/17 mmHg; $n_D^{20} = 1.4710$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.74–1.23 (m, 9, CH_3); 1.23–1.82 (m, 1, CH); 1.94 (s, 1, OH); 2.34 (dd, 2, CH_2); 5.65–6.23 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 triméthyl-4,5,5 hexène-1 ol-4 (Z) (IIk). Eb. 37°C/0.01 mmHg; $n_D^{20} = 1.4724$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.96 (s, 9, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1.07 (s, 3, CH_3); 1.43 (s, 1, OH); 2.40 (dd, 2, CH_2); 5.75–6.28 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 méthyl-5 isopropyl-4 hexène-1 ol-4 (Z) (IIl). Eb. 110°C/18 mmHg; $n_D^{20} = 1.4792$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.75–1.17 (m, 12, CH_3); 1.31 (s, 1, OH); 1.50–2.17 (m, 2, CH); 2.35 (dd, 2, CH_2); 5.60–6.12 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 phényl-4 pentène-1 ol-4 (Z) (IIm). Eb. 142°C/13 mmHg; $n_D^{20} = 1.5445$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.47 (s, 3, CH_3); 2.40 (s, 1, OH); 2.67 (dd, 2, CH_2); 5.40–6.10 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$); 7.00–7.55 (m, 5, C_6H_5).

Chloro-1 diphényl-4,4 butène-1 ol-4 (Z) (IIIn). Eb. 160°C/0.05 mmHg; $n_D^{20} = 1.5978$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.20 (s, 1, OH); 3.10 (dd, 2, CH_2); 5.43–6.06 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$); 6.92–7.67 (m, 10, C_6H_5).

Epoxydes bisubstitués

Ces époxydes présentent en IR les bandes caractéristiques suivantes (cm^{-1}): 3085m, 1645m, 990F, 920F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 900–820m ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Pour ceux possédant un groupe phényle, on observe en plus 1600m, 1495F.

Epoxy-3,4 décène-1 (Io), Z/E = 20/80. Eb. 95°C/16 mmHg. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (t, 3, CH_3); 1.05–1.70 (m, 10, $(\text{CH}_2)_5$); 2.45–2.75 (m, 1, $\text{CH}-\text{CH}_2$, isomères E et Z); 2.90 (dd, 1, $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, isomère E); 3.15 (dd, 1, $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, isomère Z). Pour l'identification des isomères Z et E, voir [14].

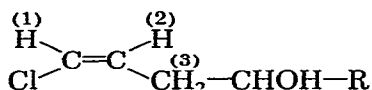
Ethyl-5 époxy-3,4 heptène-1 (Iq), Z/E = 15/85. Eb. 60°C/16 mmHg; $n_D^{20} = 1.4352$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.95 (t, 6, CH_3); 1.15–1.80 (m, 5, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$); 2.40 (dd, 1, $\text{CH}-\text{CH}-\text{O}$, isomère E); 2.95 (dd, 1, $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, isomère E); 2.55 (dd, 1, $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}$, isomère Z); 3.20 (dd, 1, $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, isomère Z); 4.80–6.10 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$). Pour l'identification des isomères Z et E, voir [14].

Phényl-1 époxy-1,2 butène-4 (Ir), Z/E = 25/75. Eb. 90°C/10 mmHg. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 3.15 (dd, 1, $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, isomère E); 3.40–3.70 (m, 1, $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, isomère E, $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, isomère Z); 4.05 (d, 1, $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, isomère Z); 5.05–6.00 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.95–7.35 (m, 5, C_6H_5). Pour l'identification des isomères Z et E en RMN, voir [16].

p-Chlorophényl-1 époxy-1,2 butène-4 (*It*), *Z/E* = 45/55. Eb. 93°C/0.1 mmHg; $n_D^{20} = 1.5542$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 3.15 (dd, 1, $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ isomère *E*); 3.35–3.70 (m, 1, $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, isomère *E*, $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, isomère *Z*); 4.05 (d, 1, $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, isomère *Z*); 5.00–5.75 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.15 (s, 4, C_6H_4). Pour l'identification des isomères *Z* et *E* en RMN, voir [16].

Alcools secondaires β -éthyléniques γ -chlorés

Une étude de la structure de ces alcools secondaires chlorés effectuée par RMN (250 MHz) a montré que ces produits correspondent à la seule structure *Z*:



RMN du motif éthylénique (*R* = alkyle). (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 5.90 (dt, 1, H(1)); 6.10 (dt, 1, H(2)); $J(\text{H}(1)-\text{H}(2))$ 7.0 Hz, $J(\text{H}(1)-\text{H}(3))$ 1.6 Hz et $J(\text{H}(2)-\text{H}(3))$ 6.9 Hz.

RMN du motif éthylénique (*R* = aryle). (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 5.65 (dt, 1, H(1)); 5.95 (dt, 1, H(2)); $J(\text{H}(1)-\text{H}(2))$ 7.0 Hz, $J(\text{H}(1)-\text{H}(3))$ 1.6 Hz et $J(\text{H}(2)-\text{H}(3))$ 6.9 Hz. Le motif éthylénique ne sera pas détaillé par la suite dans le spectre RMN de chaque composé. Ces alcools éthyléniques chlorés présentent tous en IR les bandes caractéristiques suivantes: 3380F (OH); 1635F, 750F, 700F ($\text{CH}=\text{CHCl}$ (*Z*)). Pour ceux possédant un groupe phényle, on observe en plus 1600m, 1495F.

Chloro-1 décène-1 ol-4 (*Z*) (*Ilo*). Eb. 135°C/16 mmHg; $n_D^{20} 1.4644$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.87 (t, 3, CH_3); 1.05–1.60 (m, 10, $(\text{CH}_2)_5$); 2.10–2.50 (m, 2, CH_2); 2.65 (s, 1, OH); 3.35–3.75 (m, 1, CH); 5.50–6.20 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 méthyl-5 hexène-1 ol-4 (*Z*) (*Iip*). Eb. 86°C/17 mmHg; $n_D^{20} 1.4668$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.97 (d, 6, $(\text{CH}_3)_2$); 1.30–2.10 (m, 1, CH); 2.10–2.70 (m, 2, CH_2); 3.10 (s, 1, OH); 3.20–3.70 (m, 1, $\text{CH}-\text{O}$); 5.65–6.30 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 éthyl-5 heptène-1 ol-4 (*Z*) (*Iiq*). Eb. 113°C/16 mmHg; $n_D^{20} 1.4716$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.95 (t, 6, CH_3); 1.10–1.80 (m, 5, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$); 2.20–2.70 (m, 3, CH_2 , OH); 3.40–3.90 (m, 1, $\text{CH}-\text{O}$); 5.65–6.30 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$).

Chloro-1 phényl-4 butène-1 ol-4 (*Z*) (*Iir*). Eb. 142°C/16 mmHg; $n_D^{20} 1.5482$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.30–2.70 (m, 2, CH_2); 3.45 (s, 1, OH); 4.48 (t, 1, CH); 5.35–6.05 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$); 6.95–7.35 (m, 5, C_6H_5).

Chloro-1 *p*-méthoxyphényl-4 butène-1 ol-4 (*Z*) (*Iis*). Eb. 145°C/0.1 mmHg; $n_D^{20} 1.5531$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.30–2.70 (m, 2, CH_2); 3.23 (s, 1, OH); 3.65 (s, 3, CH_3O); 4.48 (t, 1, CH); 5.40–6.10 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$); 6.50–7.30 (m, 4, C_6H_4).

Chloro-1 *p*-chlorophényl-4 butène-1 ol-4 (*Z*) (*Iit*). Eb. 135°C/0.1 mmHg; $n_D^{20} 1.5574$. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.40–2.70 (m, 2, CH_2); 3.10 (s, 1, OH); 4.60 (t, 1, CH); 5.40–6.20 (2, $\text{CH}=\text{CHCl}$); 6.90–7.40 (m, 4, C_6H_4).

Bibliographie

- 1 B. Mauzé, J. Organometal. Chem., 170 (1979) 265.
- 2 D. Seyferth, G.J. Murphy et R.A. Woodruff, J. Organometal. Chem., 66 (1974) C29.
- 3 D. Seyferth, G.J. Murphy et B. Mauzé, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5317.
- 4 D. Seyferth et R.E. Mammarella, J. Organometal. Chem., 156 (1978) 279.
- 5 F.T. Bond, C.Y. Ho et O. McConnell, J. Org. Chem., 41 (1976) 1416.
- 6 M. Ochiai et E. Fujita, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1980) 1118.
- 7 R.H. Dewolfe et W.G. Young, Chem. Reviews, 56 (1956) 753—901.
- 8 G. Courtois et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 1—44.
- 9 M. Gaudemar, Ann. Chim., 13 (1956) 161.
- 10 S. Winstein et R.B. Henderson, Heterocyclic Compounds, Wiley, New York, 1950, vol. 1, p. 1—58 et réf. incluses.
- 11 G. Dittus, Houben—Weyl, Methoden der Organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Vol. 6/3, p. 371—487 et réf. incluses.
- 12 D. Van Ende et A. Krief, Tetrahedron Lett., (1976) 457.
- 13 P. Perriot, J. Villieras et J.F. Normant, Synthesis, (1978) 33.
- 14 D. Seebach, K.H. Geiss et M. Pohmakotr, Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 437; Chem. Ber., 112 (1979) 1420.
- 15 M. Ochiai et E. Fujita, Tetrahedron Lett., (1980) 4369.
- 16 J.C. Paladini et J. Chucho, Bull. Soc. Chim. France, (1974) 187.
- 17 D.A. Evans, G.C. Andrews et B. Buckwalter, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 5560.
- 18 W.C. Still et T.L. Macdonald, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 5561.
- 19 W.C. Still et T.L. Macdonald, J. Org. Chem., 41 (1976) 3620.
- 20 L.J. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, Wiley, New York, 1964, p. 118.