

RÉDUCTION DES ÉPOXYDES PAR LES TRIALCOYLALUMINIUMS

JEAN-LOUIS NAMY et DAVID ABENHAIM

Laboratoire de Chimie Organométallique, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay (France)

(Reçu le 25 mars 1972)

SUMMARY

The reaction is studied between epoxides and trialkylaluminium compounds containing a hydrogen atom in position β with respect to the metal atom. These organometallic compounds which are generally known to be capable of adding on to epoxides are shown to be equally suitable for reducing them. The ratio addition/reduction is largely dependent on the epoxide considered. To our knowledge, magnesium compounds have not been observed to undergo a similar reaction.

A detailed study of the reaction of triisobutylaluminium with styrene oxide has been carried out. This establishes essentially that the ratio addition/reduction is independent of the time of contact of the reactants, the ratio of reactants, the temperature and the substituent carried by the aromatic part of the epoxide.

A mechanism is suggested to account for the observed phenomena. This involves two molecules of the aluminium compound and an epoxide molecule, reacting via the formation of a cationic carbon compound and $i\text{-Bu}_4\text{Al}$.

RÉSUMÉ

L'action des trialcoylaluminiums possédant un hydrogène en β par rapport au métal, sur les époxydes est étudiée. On montre que ces organométalliques généralement capables de s'additionner sur les époxydes sont également aptes à les réduire. Le rapport addition/réduction dépend beaucoup de l'époxyde considéré. A notre connaissance une telle réduction n'est pas observée avec les magnésiens. Une étude détaillée de la réaction du triisobutylaluminium avec l'oxyde de styrène est effectuée. Elle permet de constater essentiellement que le rapport addition/réduction est indépendant du temps de contact des réactifs, du rapport de ceux-ci, de la température et du substituant porté par le noyau aromatique de l'époxyde. Un mécanisme faisant intervenir deux molécules d'aluminium par molécule d'époxyde avec passage par l'intermédiaire d'un carbocation et de $i\text{-Bu}_4\text{Al}$ permet de rendre compte des phénomènes observés.

INTRODUCTION

Les trialcoylaluminiums qui possèdent un hydrogène en position β par rapport au métal sont susceptibles de réduire les cétones et les nitriles^{1,2} (et références citées).

TABLEAU 1
RENDEMENT EN ALCOOLS FORMÉS DANS LA RÉACTION DE $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ SUR DIFFÉRENTS ÉPOXYDES

Conditions: T(°C) solvant concentration en $R_3\text{Al}$	Epoxyde	Produits formés, rendement (%)	
35, hexane, 1 M	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}\text{-CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{i-Bu} \\ \diagdown \end{array}\text{-CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \end{array}\text{-CH}_3$
80, cyclohexane, 0.5 M	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}\text{-CH}_2$	29	15
80, cyclohexane, 0.5 M	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}\text{-CH}_2$	36	20
35, hexane, 1 M	Oxyde de cyclohexene	Cyclohexanol	
80, cyclohexane, 0.5 M	Oxyde de cyclohexene	10	
		43	
35, hexane, 0.5 M	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}\text{-CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{i-Bu} \\ \diagdown \end{array}\text{-CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
		65	24

La réaction entre les trialcoylaluminiums et les époxydes a été étudiée³⁻⁶. Lorsqu'on utilise le triéthylaluminium dans un hydrocarbure, il se forme les produits résultant de l'attaque du groupe éthyle sur l'époxyde. On observe de plus la présence de composés dont on peut attribuer la formation soit à une réduction de l'époxyde, soit à une réduction d'un composé carbonylé isomère.

Ainsi dans le cas du phényl-1 époxy-2,3 propane, on obtient 20% de phényl-3 propanol-1⁵. Les *cis*- et *trans*-phényl-1 époxy-1,2 propane fournissent du phényl-1 propanol-2⁶. Avec les *cis*- et *trans*-époxy-2,3 butane, on obtient du butanol-2⁴.

Nous nous sommes intéressés à ces réactions afin de déterminer: (1) S'il y a bien réduction des époxydes par les trialcoylaluminiums; (2) le mécanisme de cette réduction éventuelle; (3) si ce dernier présente des analogies avec les mécanismes de réduction déjà élucidés.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons examiné la réaction d'époxydes avec le triisobutylaluminium. Cet organométallique conduit essentiellement à la réduction des cétones et des nitriles.

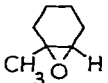
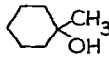
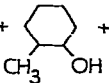
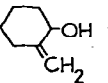
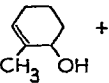
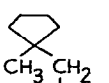
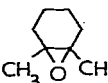
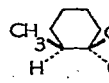
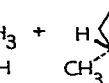
Nous constatons que le triisobutylaluminium conduit aux mêmes types d'alcool que le triéthylaluminium. Remarquons que l'oxyde de cyclohexène ne fournit que du cyclohexanol. On peut noter que le triisobutylaluminium est beaucoup moins réactif que le triméthylaluminium. En effet, ce dernier s'additionne quantitativement au bout de quelques minutes sur le phényl-1 époxy-2,3 propane. Dans les mêmes conditions, la réaction n'est pas complète au bout de 4 h avec le triisobutylaluminium.

Afin de déterminer si le triisobutylaluminium est susceptible de réduire les époxydes, nous l'avons opposé à l'oxyde de diméthyl-1,2 cyclohexène et à l'oxyde de méthyl-1 cyclohexène.

On remarque que dans ces deux cas, il ne se forme pas les produits d'addition sur les époxydes. La présence de méthyl-1 cyclohexanol dans le premier cas et de diméthyl-1,2 cyclohexanol dans le second indique que probablement le triisobutyl-

TABLEAU 2

RÉACTION DU TRIISOBUTYLALUMINIUM SUR DES OXYDES DE CYCLOHEXÈNE SUBSTITUÉS^a

Temps	Époxyde	Produits formés	Rdt.(%)
4h		 +  +  +  + 	
24h		 +  + Produits d'isomérisation	70

^a[(-Bu₃Al)] = 1M; R₃Al/Époxyde = 2; Solvant, hexane; température 35°

aluminium est susceptible de réduire les époxydes. Ces alcools ne pouvant résulter que d'une telle réaction.

Nous avons étudié en détail la réaction du triisobutylaluminium sur l'oxyde de styrène, celle du triméthylaluminium ayant déjà été étudiée³.

Dans un hydrocarbure (hexane) le triméthylaluminium ouvre le cycle époxydique. Il se forme pratiquement quantitativement le phényl-2 propanol-1. Le mécanisme de cette addition est connu³⁻⁶. Il se forme de plus de très faibles quantités de phényl-1 propanol-2 résultant de l'addition sur le phénylacétaldéhyde. Ce produit est seul formé lorsque le solvant utilisé est l'éther³.

Nous nous sommes tout d'abord assurés que le phényl-3 ethanol-1 formé résulte bien d'une réduction de l'époxyde et non de celle du phénylacétaldéhyde isomère. Dans ce but, nous avons tout d'abord étudié l'action du triisobutylaluminium sur ce dernier.

TABLEAU 3

RENDEMENTS EN ALCOOLS D'ADDITION ET DE RÉDUCTION DANS LA RÉACTION DE $i\text{-Bu}_3\text{Al}^a$ SUR LE PHÉNYLACÉTALDEHYDE^b

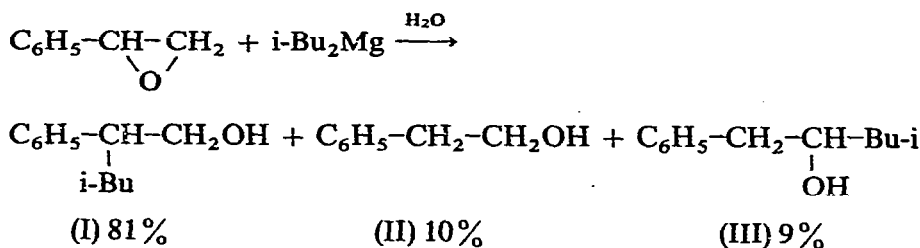
Temps	Solvant	$i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{aldéhyde}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH-Bu-i}$ OH rendement (%)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ rendement (%)
4 h	hexane	1/1	14	57
4 h	hexane	2/1	12	60
24 h	Et_2O	1/1	0	60

^a $[i\text{-Bu}_3\text{Al}] = 0.5 \text{ M}$. ^b Température 35° .

Dans l'hexane, l'alcool de réduction domine mais il est accompagné de l'alcool d'addition en quantité non négligeable.

Par contre la réaction entre le triisobutylaluminium et l'oxyde de styrène dans l'hexane ne fournit pas cet alcool d'addition sur le phénylacétaldéhyde (Tableau 1). Ceci semble donc indiquer que le phénylacétaldéhyde n'apparaît pas dans ces conditions. De même dans la réaction du triéthylaluminium vis à vis des époxydes⁴⁻⁶, on n'observe pas d'alcool résultant de l'addition de l'organoaluminique sur un aldéhyde d'isomérisation.

Il n'en est pas de même dans le cas de la réaction du diisobutylmagnésium vis à vis de l'oxyde de styrène qui conduit aux alcools suivants :



$[i\text{-Bu}_2\text{Mg}] = 0.05 \text{ M}$; solvant, éther + dioxane; rapport $\text{R}_2\text{Mg}/\text{oxyde de styrène} = 2$; temps, 4 h; température, $+35^\circ$.

TABLEAU 4

RENDEMENT EN ALCOOLS FORMÉS DANS LA RÉACTION DE $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ SUR LE *trans*-PHÉNYL-1 ÉPOXY-1,2 PROPANE^a

Temps	Solvant	$i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{époxyde}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$ OH rendement (%)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_2\text{OH}$ CH ₃ rendement (%)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH-CH}_3$ i-Bu thréo rendement (%)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH-CH}_3$ i-Bu érythro rendement (%)
4 h	hexane	2/1	47	0	18	23
24 h	Et ₂ O	1/1	22	12	0	0

^a $[i\text{-Bu}_3\text{Al}] = 0.5 \text{ M}$. ^b Température 35°.

La présence simultanée des alcools II et III indique que l'alcool II ne résulte pas de la réduction de l'époxyde mais bien de l'aldéhyde isomère.

Dans le but de déterminer si le triisobutylaluminium dans l'hexane est susceptible d'isomériser en dérivés carbonylés un époxyde possédant une liaison C-O benzyl-lique, nous avons étudié la réaction entre cet organométallique et le *trans*-phényl-1 époxy-1,2 propane. Ce dernier est susceptible d'être isomérisé par les trialkoylaluminiums (Me_3Al et Et_3Al) dans l'éther en méthylbenzylcétone et en phényl-2 propionaldéhyde⁷. La présence simultanée des deux alcools issus de la réduction des composés carbonylés précédents indiquerait alors qu'il y a eu isomérisation de l'époxyde. Inversement, l'absence de phényl-2 propanol-1 montrerait l'absence d'isomérisation. La réaction du triisobutylaluminium conduit aux résultats rassemblés dans le Tableau 4.

Dans l'éther, pour un rapport aluminique/époxyde égal à 1, il se forme du phényl-1 propanol-2 et du phényl-2 propanol-1, qui sont donc issus de la réduction de la cétone et de l'aldéhyde isomères de l'époxyde.

Dans l'hexane, pour un rapport aluminique/époxyde égal à 2, on n'obtient pas de phényl-2 propanol-1. Il est donc probable que dans ces conditions, le triisobutylaluminium n'isomériser pas l'époxyde et que le phényl-1 propanol-2 provient d'une réduction de l'époxyde.

En conséquence on peut penser que le phényl-2 éthanol formé dans la réaction du triisobutylaluminium avec l'oxyde de styrène résulte bien d'une réduction de ce dernier.

Le triisobutylaluminium est plus réducteur que le triéthylaluminium ainsi que l'indique le Tableau 5.

TABLEAU 5

RENDEMENTS EN ALCOOLS FORMÉS DANS LES RÉACTIONS DE $i\text{-Bu}_3\text{Al}^a$ ET Et_3Al^a SUR L'OXYDE DE STYRÈNE^b

Temps	R_3Al	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\substack{ \\ \text{R}}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH},$ rendement (%)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH},$ rendement (%)
4 h	$i\text{-Bu}_3\text{Al}$	65	24
4 h	Et_3Al	95	5

^a $[\text{R}_3\text{Al}] = 0.25 \text{ M}$ ^b Aluminique/époxyde = 2; température 35°.

Ce résultat est analogue a celui obtenu lorsqu'on compare les aptitudes respectives de ces composés à réduire les cétones ou les nitriles.

Nous avons étudié le rapport addition/réduction dans la réaction du triisobutylaluminium avec l'oxyde de styrène en faisant varier les différents facteurs.

(1) Influence de la concentration en organométallique (Tableau 6)

On constate que la quantité de produit d'addition formé ne varie pas, alors que le rendement en produit de réduction augmente légèrement avec la concentration en triisobutylaluminium.

(2) Influence du rapport des réactifs (Tableau 7)

Le rapport addition/réduction dépend peu du rapport des réactifs, sauf

TABLEAU 6

RAPPORT ADDITION/RÉDUCTION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE $i\text{-Bu}_3\text{Al}$

Temps	Solvant	$i\text{-Bu}_3\text{Al}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underset{\substack{ \\ i\text{-Bu}}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{OH}$ rendement (%)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ rendement (%)	Addition/ réduction
4 h	hexane	0.125	65	23	2.88
4 h	hexane	0.25	65	24	2.70
4 h	hexane	0.5	64	25	2.53
4 h	hexane	1	64	31	2.07
4 h	hexane	1.5	65	33	1.96

^a $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ /oxyde de styrène = 2. ^b Température 35°.

lorsque celui-ci égale 0.5. Dans ce cas l'augmentation relative du produit de réduction peut être attribuée à une isomérisation en phénylacétaldéhyde suivie d'une réduction de ce composé.

TABLEAU 7

RAPPORT ADDITION/RÉDUCTION EN FONCTION DU RAPPORT DES RÉACTIFS^{a,b}

Temps	Solvant	$i\text{-Bu}_3\text{Al}$ oxyde de styrène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underset{\substack{ \\ i\text{-Bu}}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{OH}$ rendement (%)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ rendement (%)	Addition/ réduction
4 h	hexane	0.5/1	24	17	1.44
4 h	hexane	1/1	44	18	2.47
4 h	hexane	1.5/1	60	24	2.52
4 h	hexane	2/1	64	25	2.53
4 h	hexane	2.5/1	68	27	2.50
4 h	hexane	3/1	63	26	2.47

^a $[i\text{-Bu}_3\text{Al}] = 0.5 \text{ M}$. ^b Température 35°.

(3) Influence de la température (Tableau 8)

Le rapport addition/réduction ne dépend pas de la température.

TABLEAU 8

RAPPORT ADDITION/RÉDUCTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE^{a,b}

Temps	Solvant	Température (°C)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underset{\substack{ \\ i\text{-Bu}}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{OH}$ rendement (%)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ rendement (%)	Addition/ réduction
4 h	hexane	0	63	26	2.47
4 h	hexane	35	64	25	2.53
4 h	hexane	60	60	24	2.46

^a $[i\text{-Bu}_3\text{Al}] = 0.5 \text{ M}$. ^b $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ /oxyde de styrène = 2.

(4) Influence du temps de contact des réactifs (Tableau 9)

L'étude étant effectuée avec un rapport aluminique/époxyde égal à 1, il est normal que le rendement en produits formés ne dépasse guère 50%. En effet l'alcoolate formé fixe une molécule de trialkoylaluminium⁵. La réaction est donc pratiquement terminée au bout de 5 min. On constate que le rapport addition/réduction varie peu dans l'intervalle de temps considéré.

TABLEAU 9

RAPPORT ADDITION/RÉDUCTION EN FONCTION DU TEMPS^{a,b,c}

Temps	Solvant	$C_6H_5-\underset{\substack{ \\ i-Bu}}{CH}-CH_2OH$ rendement (%)	$C_6H_5-CH_2-CH_2OH$ rendement (%)	Addition/ réduction
5 min	hexane	40	13	3.0
15 min	hexane	40	13	3.0
30 min	hexane	42	17	2.51
45 min	hexane	44	17	2.60
1 h	hexane	44	17	2.61
2 h	hexane	44	18	2.47
3 h	hexane	44	18	2.47
28 h	hexane	44	18	2.47
15 jours	hexane	45	20	2.24

^a [i-Bu₃Al] = 0.5 M. ^b i-Bu₃Al/oxyde de styrène = 1/1. ^c Température 35°.

(5) Influence d'un substituant placé sur le noyau aromatique de l'époxyde (Tableau 10)

Un substituant placé sur le noyau aromatique influe peu sur le rapport addition/réduction excepté dans le cas de l'époxyde porteur d'un groupe méthyle en *para*.

TABLEAU 10

RAPPORT ADDITION/RÉDUCTION EN FONCTION DU SUBSTITUANT Z^{a,b,c}

Temps	Solvant	Z	$Z-C_6H_4-\underset{\substack{ \\ i-Bu}}{CH}-CH_2OH$ rendement (%)	$Z-C_6H_4-CH_2-CH_2OH$ rendement (%)	Addition/ réduction
4 h	hexane	<i>p</i> -Me	50	31	1.59
4 h	hexane	H	64	25	2.53
4 h	hexane	<i>p</i> -Cl	61	25	2.44
4 h	hexane	<i>m</i> -Br	60	23	2.65

^a [i-Bu₃Al] = 0.5 M. ^b i-Bu₃Al/oxyde de styrène = 2/1. ^c Température 35°.

Cependant ce composé est particulièrement isomérisable. Alors que l'action du triméthylaluminium sur les autres époxydes diversement substitués ne fournit que de très faibles quantités de produits correspondant à une isomérisation en aldéhyde dans le cas de *p*-Me-C₆H₄-CH-CH₂ on obtient 10% de *p*-Me-C₆H₄-CH₂-CH-CH₃.



Il semble donc très probable qu'une partie de l'alcool $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ provient d'une réduction de l'aldéhyde correspondant.

(6) Influence du solvant (Tableau 11)

D'après les résultats obtenus avec le triméthylaluminium, il est fort probable que le triisobutylaluminium dans l'éther, isomérisé l'oxyde de styrène en phénylacétaldéhyde avant de réduire ce dernier. Le fait de ne pas obtenir le produit d'addition sur le phénylacétaldéhyde n'est pas surprenant puisque l'organométallique considéré ne fait que réduire l'aldéhyde dans l'éther (Tableau 3).

TABLEAU 11

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LES RENDEMENTS EN ALCOOL D'ADDITION ET DE RÉDUCTION

Temps	Solvant	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{i-Bu})\text{-CH}_2\text{-CH}$ rendement (%)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ rendement (%)
24 h	Et_2O	0	71
24 h	hexane	44	18

^a $[\text{i-Bu}_3\text{Al}] = 0.5 \text{ M}$. ^b $\text{i-Bu}_3\text{Al}/\text{oxyde de styrène} = 1/1$. ^c Température 35° .

Le mécanisme de l'addition du triméthylaluminium sur l'oxyde de styrène paraît établi³⁻⁶.

On peut considérer qu'il se forme un complexe aluminique-époxyde (Fig. 1) et que ce dernier est ultérieurement attaqué par une autre molécule de triméthylaluminium. La liaison C-O est alors rompue et il y a formation d'un carbocation et de AlR_4^- (Fig. 2).

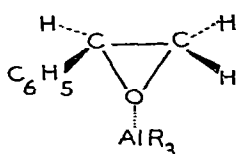


Fig. 1. Complexe oxyde de styrène-trialcoylaluminium.

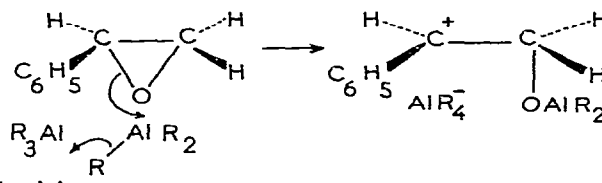


Fig. 2. Formation d'un carbocation dans la réaction de R_3Al sur l'oxyde de styrène.

Cette étape est l'étape lente de la réaction. Dans une étape rapide AlR_4^- attaque le carbocation pour donner l'alcoolate d'addition sur lequel reste fixée une molécule d'aluminique (Fig. 3).

Il est très probable que l'addition du triisobutylaluminium sur l'oxyde de styrène se fait de cette manière.

En ce qui concerne la réduction, on observe que le rapport addition/réduction ne varie pas dans l'intervalle de temps étudié (5 min - 15 jours), qu'il ne dépend pas du rapport des réactifs, ni du substituant porté par le noyau aromatique de l'époxyde.

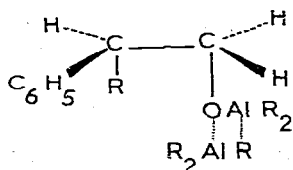


Fig. 3. Complexe alcoolate-trialcoylaluminium.

On peut donc conclure qu'il faut tout comme pour l'addition, 2 molécules d'aluminium pour que la réaction se fasse. L'interprétation la plus probable du rôle des substituants sur le noyau aromatique de l'époxyde, est que la répartition addition-réduction se fait après formation du carbocation et de AlR_4^- . On peut donc proposer le mécanisme suivant.

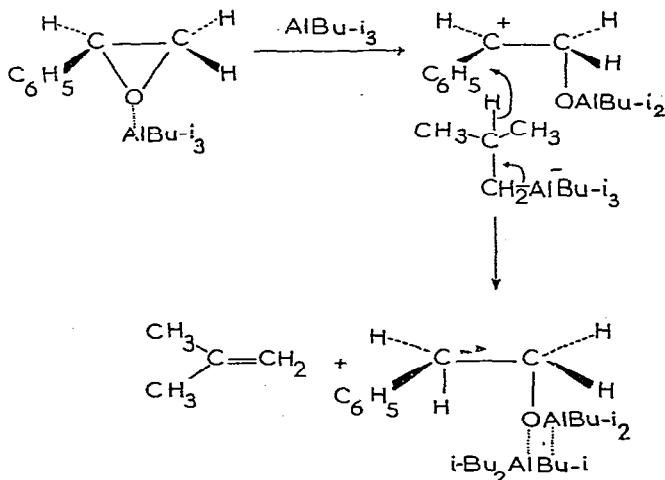


Fig. 4. Mécanisme de la réduction de l'oxyde de styrène par le triisobutylaluminium.

Remarquons que les mécanismes proposés^{1,2} pour la réduction des cétones et des nitriles ne font intervenir qu'une molécule de triisobutylaluminium par molécule de cétone et de nitrile. L'oxyde de styrène semble donc différent, à ce point de vue, de ces composés. Nous devons cependant indiquer qu'il est possible que d'autres mécanismes de réduction des époxydes par les trialcoylaluminiums existent. On sait en effet que l'addition sur les époxydes peut se faire par différentes voies.

Dans ces réactions, nous montrons que les trialcoylaluminiums possédant un hydrogène en β sont susceptibles de réduire les époxydes.

A notre connaissance une telle réduction n'a pas été mise en évidence avec d'autres organométalliques et notamment les magnésiens.

Le caractère réducteur très prononcé des trialcoylaluminiums est ainsi mis en évidence puisqu'ils réduisent non seulement les cétones, mais aussi les époxydes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

(1) Appareillage

Les spectres IR ont été réalisés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 157.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur appareil Jéol C 60 H avec le TMS en référence interne.

Les analyses et séparations chromatographiques ont été effectuées respectivement sur chromatographe Aérograph 200 et sur Autoprep 700, colonnes 12% carbowax 20 M+5% Apiezon sur Chromosorb W 60-80 a-w longueur 3 m, diamètre 6.4 mm et 20% carbowax 20 M longueur 1.5 m, diamètre 9.6 mm sur Chromosorb W/Gaz vecteur hydrogène.

(2) Réactifs

Les trialcoylaluminiums sont les produits commerciaux fournis par K. et K. Le phényl-1 époxy-2,3 propane a été préparé par action du bromure de phénylmagnésium sur l'épichlorhydrine, selon la méthode de Tiffeneau et Fourneau⁸. L'oxyde de styrène, l'oxyde de cyclohexène et le phénylacétaldéhyde sont les produits commerciaux redistillés avant l'emploi. L'oxyde de méthyl-1 cyclohexène et l'oxyde de diméthyl-1,2 cyclohexène sont préparés par époxydation avec l'acide paranitroperbenzoïque des éthyléniques correspondants⁹. Le *trans*-phényl-1 époxy-1,2 propane a été préparé à partir de l'éphédrine selon la méthode de Fisher^{10,11}. Les solvants ont été séchés sur sodium puis distillés immédiatement avant emploi sur LiAlH₄. Les distillations et manipulations de produits sont effectuées sous une atmosphère d'azote pur et sec.

(3) Manipulation type

Dans une boîte à gant sous atmosphère d'azote une quantité pesée de trialcoylaluminium est placée dans un ballon renfermant une quantité connue de solvant. Le ballon, fermé par une pastille de caoutchouc, est alors placé dans un bain thermostatique ($\pm 0.2^\circ$). On injecte alors à l'aide d'une seringue hypodermique, une quantité pesée d'époxyde (ou d'aldéhyde), ainsi qu'un étalon interne (exemple: tétradécane), nécessaire pour effectuer les dosages en CPG.

Au bout du temps requis pour la réaction, on hydrolyse avec une solution à 10% d'acide sulfurique. Les produits sont alors extraits et analysés.

(4) Analyses des produits

Les produits sont analysés et séparés en CPG. Les dosages sont effectués par la méthode de l'étalon interne. Les alcools sont identifiés par leurs temps de rétention en CPG; ainsi que par comparaisons de leurs spectres IR et RMN avec ceux d'échantillons purs.

Hydroxy méthyl-1, méthyl-1 cyclopentane. RMN: singulet à 0.93 ppm, 3 H (méthyle); massif centré à 1.5 ppm, 8 H (protons du cycle); singulet à 3.18 ppm, 2 H; singulet à 4.5 ppm, 1 H (proton de l'hydroxyle).

Méthyl-2 cyclohexène-2 ol. RMN: Massif centré à 5.45 ppm, 1 H (proton vinylique).

Méthylène-2 cyclohexanol. RMN: massif centré à 3.9 ppm, 1 H; massif centré à 3.9 ppm, 1 H; massif centré à 4.8 ppm, 2 H (méthylène).

Phényl-2 méthyl-4 pentanol. RMN: massif centré à 0.9 ppm, 6 H; massif centré à 1.5 ppm, 3 H; quintuplet à 2.8 ppm, 1 H; doublet à 3.5 ppm, 2 H; singulet à 7.15 ppm, 5 H.

Benzyl-2 méthyl-4 pentanol. RMN: 0.8 à 2 ppm, 10 H; 2.5 à 2.9 ppm, 3 H; doublet à 3.4 ppm, 2 H; singulet à 7.1 ppm, 5 H.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. C. Ashby et S. H. Yu, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1034.
- 2 L. Lardicci et G. P. Giacomelli, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 293.
- 3 J. L. Namy, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2249.
- 4 A. J. Lundeen et A. C. Ochlschlager, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 337.
- 5 J. L. Namy, D. Abenhaim et G. Boireau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 2943.
- 6 J. L. Namy, G. Boireau et D. Abenhaim, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3191.
- 7 J. L. Namy et D. Abenhaim, Résultats non publiés.
- 8 M. Tiffeneau et E. Fourneau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 43 (1928) 456.
- 9 M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 1401.
- 10 F. Fischer, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 893.
- 11 F. Fischer et H. Rönsch, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 901.

J. Organometal. Chem., 43 (1972)