

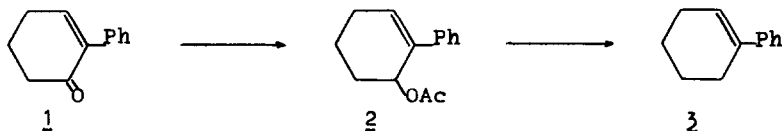
REDUCTION DE QUELQUES ALCOOLS, ETHERS ET ACETATES ALLYLIQUES EN OLEFINES
PAR LE ZINC ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE DANS L'ETHER.

Mme Irène Elphimoff-Felkin et Pierre Sarda

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.,
91-Gif-sur-Yvette, France.

(Received in France 21 January 1972; received in UK for publication 24 January 1972)

La formation d'oléfines lors de la réduction des cétones éthyléniques dans les conditions de la réaction de Clemmensen a été maintes fois signalée.¹ Or, nous avons observé que la réduction de la cétone **1** par le zinc et un excès d'acide chlorhydrique dans un mélange éther-anhydride acétique conduit également (à côté des acétates bicycliques attendus)² à 25% de l'oléfine **3**; en revanche, lorsque l'on emploie la quantité théorique de HCl (2 mol.), il ne se



forme pas d'oléfine **3** mais une quantité équivalente d'acétate allylique **2**. Nous avons donc supposé que l'oléfine **3** se formait à partir de l'acétate allylique **2** sous l'action d'un excès de réactif réducteur, et nous nous sommes proposés de déterminer si, d'une manière générale, de telles réductions pouvaient être effectuées par le zinc et l'acide chlorhydrique.³

Nous avons constaté que les alcools, éthers et acétates allyliques (y compris l'acétate **2**) sont effectivement réduits en oléfines, avec d'excellents rendements (60 à 95%), par le zinc et l'acide chlorhydrique dans l'éther.⁴ Il se forme généralement un mélange d'oléfines dont la composition, comme on le verra, permet de suggérer d'emblée un mécanisme pour cette réduction. En effet, on constate en examinant le schéma 1 ci-dessous que les proportions d'oléfines isomères, obtenues à partir d'un alcool allylique ou de son éther⁵ (**4a** ou **b** et **5a** ou **b**), sont les mêmes. Autrement dit, la nature du substituant (X = OH ou

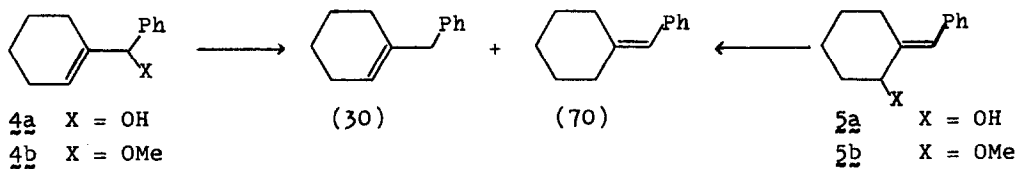
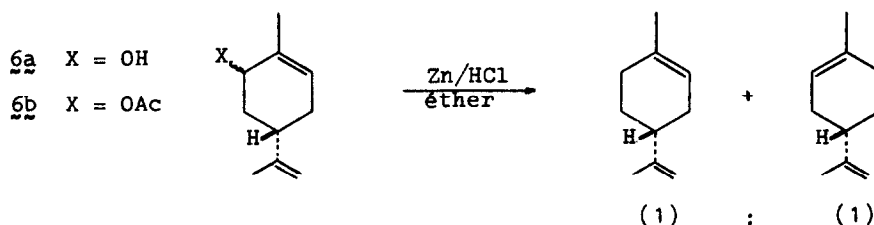


Schéma 1

OCH₃) n'influence pas le résultat de la réduction. Il en est de même pour la réduction du carvéol et de son acétate ($\underline{6a}$ et \underline{b})⁶ qui conduisent tous les deux au limonène racémique.



L'examen du schéma 1 permet de constater, en deuxième lieu, que le mélange d'oléfines obtenu est le même quelle que soit la structure de l'isomère allylique de départ (4 ou 5). C'est le cas également pour les deux alcools allyliques isomères 7 et 8 (schéma 2):

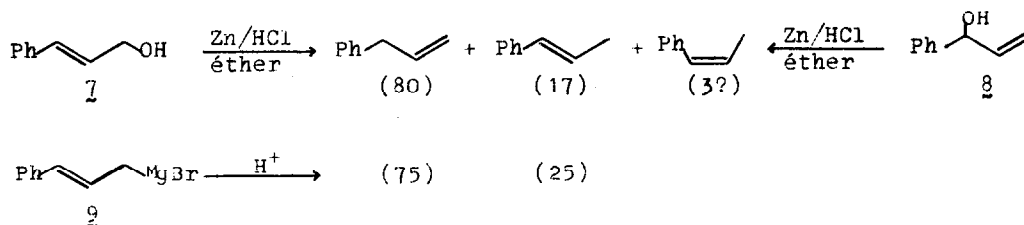


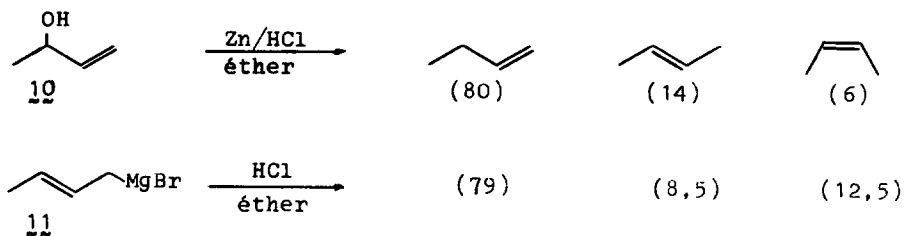
schéma 2

Ces résultats montrent que les réductions des alcools allyliques isomères et de leurs dérivés ont toutes lieu par un intermédiaire commun qui se protone par la suite pour conduire au même mélange d'oléfines.

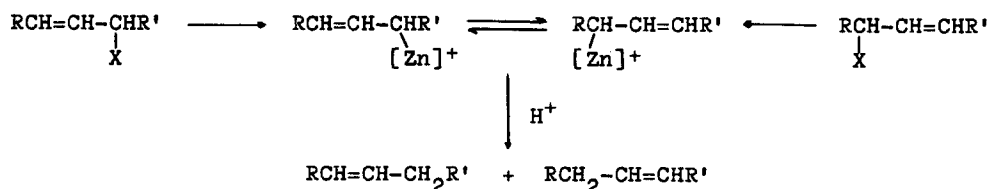
Les schémas 1 et 2 montrent encore que les produits de réduction ne sont pas des mélanges thermodynamiques: dans tous les cas l'oléfine la plus abondante est celle qui est thermodynamiquement la moins stable.⁷

C'est particulièrement la composition du mélange issu des alcools $\underline{7}$ et $\underline{8}$ qui a attiré notre attention, elle ressemble en effet beaucoup au mélange obtenu par hydrolyse acide de l'organomagnésien allylique $\underline{9}$, de même structure carbonée que les alcools $\underline{7}$ et $\underline{8}$.⁸

Le fait que cette ressemblance n'est pas fortuite ressort de la comparaison des résultats ci-dessous:^{9, 10}

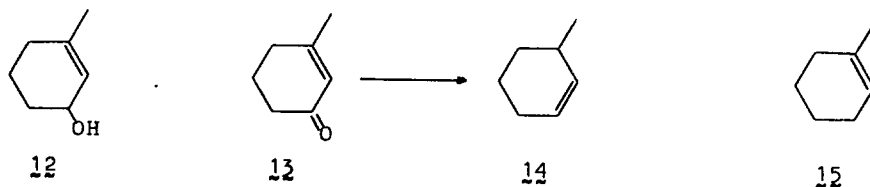


Compte tenu du fait que la protonation des organozinciques allyliques conduit sensiblement aux mêmes résultats que la protonation des organomagnésiens correspondants,¹⁰ nous pensons que la réduction des alcools allyliques et de leurs dérivés par le zinc et l'acide chlorhydrique dans l'éther a lieu avec formation intermédiaire d'un dérivé organozincique de structure analogue au magnésien correspondant.¹¹



Cet organozincique possède la particularité d'être formé en milieu acide et il est probable qu'il reste un certain temps fixé à la surface métallique avant d'être détruit par protonation.

Il est intéressant de comparer nos résultats aux essais de réduction des alcools allyliques en oléfines par le zinc et l'acide chlorhydrique aqueux. Il a été montré que la réduction n'a pas lieu, les alcools allyliques se déshydratent en diènes dans ces conditions.¹ Les auteurs¹ en ont conclu que les alcools allyliques ne sont pas des intermédiaires dans la formation des oléfines, lors de la réduction des cétones éthyléniques dans les conditions de la réaction de Clemmensen. Nous pensons qu'il conviendrait sans doute de nuancer cette conclusion. En effet, nous avons constaté que l'alcool 12, traité par le zinc et HCl dans l'éther, conduit presque exclusivement¹² à l'oléfine 14, qui est également un des produits majeurs¹ de la réduction de la cétone 13 par le zinc et HCl aqueux



Dans HCl aqueux la déshydratation des alcools allyliques est manifestement plus rapide que l'adsorption de ces alcools sur le zinc, étape nécessaire à leur réduction en oléfines. Cependant, il est probable que ces mêmes alcools, formés in situ à partir de cétones éthyléniques déjà adsorbées, peuvent, au moins partiellement, être réduits en oléfines par un excès de réactif, même dans HCl aqueux.

Références

1. Voir par exemple B.R.Davis et P.D.Woodgate, J.Chem.Soc., 1965, 5943 et J.Chem.Soc.(C), 1966, 2006.
2. I.Elphimoff-Felkin et P.Sarda, Tetrahedron Letters, 1969, 3045.
3. Il est bien connu (cf. A.S.Hallsworth, H.B.Henbest et T.I.Wrigley, J.Chem.Soc., 1957, 1969) que les alcools allyliques et leurs dérivés sont réduits en oléfines par les métaux dissous dans les amines ou dans NH_3 liquide.
4. La solution d'HCl (2 mol.) dans l'éther anhydre est introduite goutte à goutte à -15° , dans une solution étherée du composé à réduire en présence d'un excès de zinc amalgamé. Les réactions sont en général terminées après 15 minutes. Il n'y a pas d'isomérisation des composés allyliques dans l'acide chlorhydrique et l'éther à -15° .
5. I.Elphimoff-Felkin et J.Huet, Tetrahedron Letters, 1966, 1933.
6. Le mélange des carvéols optiquement actifs 6a (~90% cis et ~10% trans) a été obtenu en réduisant la (-) carvone par $LiAlH_4$; les composés 6a et b ne se racémisent pas dans HCl et l'éther à -15° .
7. J.W.Wilt et D.D.Roberts, J.Org.Chem., 1962, 27, 3434; S.W.Ela et D.J.Cram, J.Amer.Chem.Soc., 1966, 84, 5791; E.Gil-Av et J.Shabtai, Chem.and Ind., 1959, 1630.
8. T.W.Campbell et W.G.Young, J.Amer.Chem.Soc., 1947, 69, 688.
9. R.W.Wilson, J.D.Roberts et W.G.Young, J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 215.
10. R.Gaudemar, Bull.Soc.chim., 1958, 1475; 1962, 974; C.Agami, M.Andrac-Taussig et C.Prévost, Bull.Soc.chim., 1966, 1915 et 2596.
11. R.A.Benkese, Synthesis, 1971, 347.
12. En CPG on voit ~2% d'un produit possédant le même temps de rétention que l'oléfine la plus stable 15.