

PREPARATION D'ALCOOLS VINYLALLENIQUES (TRIENE -2,4,5 OLS-1)

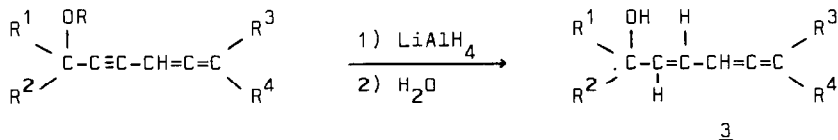
par Jacques GORE et René BAUDOUIY

Département de Chimie Organique - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE

(Received in France 25 June 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Il est connu que LiAlH_4 réduit facilement la triple liaison des alcools propargyliques pour conduire à des alcools allyliques dont la double liaison a la configuration trans (1). Le même type de réaction est observé en utilisant des acétates au lieu d'alcools (2).

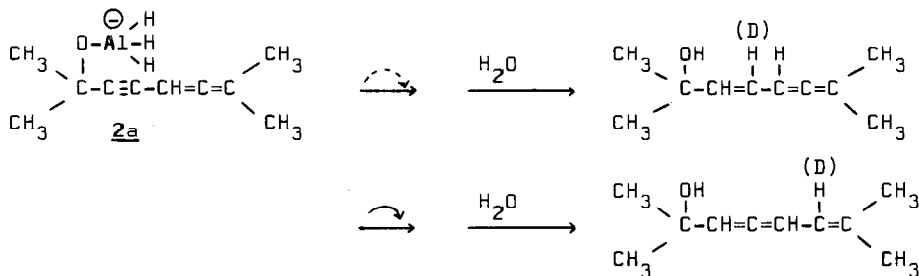
Nous avons étudié la réduction des allénynols 1 ou de leurs acétates 2 et obtenu les alcools vinylalléniques 3 avec des rendements de 50 à 90% (tableau 1).



1 R=-H

2 R=-CO-CH₃

La réduction, effectuée dans un mélange éther - THF (1-1), donne 3 possédant une double liaison de configuration trans. La structure de l'alcool obtenu à partir de 2a a été démontrée par hydrolyse à l'eau lourde. Deux alcools vinylalléniques pouvaient en effet résulter de la réduction :



Dans le spectre RMN du produit d'hydrolyse normale, les méthyles alléniques apparaissent sous forme d'un doublet à 1,65 ppm dont la constante de couplage de 3Hz est compatible avec les deux structures (couplage allylique ou couplage allénique). Le produit d'hydrolyse à l'eau lourde montre le même signal pour ces deux méthyles, ce qui vérifie le mécanisme et la structure de 3. Dans cette même série, le spectre RMN à 100MHz permet de distinguer les signaux respectifs des 3H éthyléniques : les deux protons portés par la double liaison sont

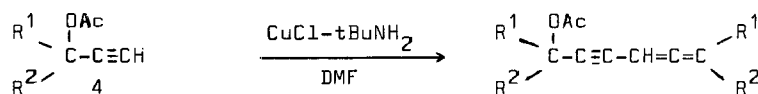
couplés avec une constante de 14Hz, ce qui vérifie la configuration trans.

Par ailleurs, les spectres des alcools vinylalléniques 3 vérifient la structure proposée : masse (M^+), UV (éthanol) : 218 nm (ϵ : 14.000 à 20.000) ; IR : ν_{OH} 3350 cm^{-1} , $\nu_{C=C=C}$ 1950 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$ 1640 cm^{-1} , $\delta_{H-C=C-H}$ trans : 970-990 cm^{-1} ; RMN : signaux des groupes R^1 à R^4 , 3 protons éthyléniques entre 5,4 et 6 ppm.

Les alcools vinylalléniques 3 obtenus se sont tous révélés stables ; ils ont été conservés plusieurs semaines à $-20^\circ C$ et en solution dans l'éther sans dégradation ni polymérisation apparentes.

Cette réduction de 1 et 2 constitue un nouveau mode d'obtention de l'enchaînement vinylallénique pour lequel peu de méthodes de synthèse ont été proposées (3)(4). Elle présente l'avantage de partir de composés aisément accessibles :

- les allénynols sont obtenus selon (5) par réaction d'un alcool propargylique sur un chlorure de propargyle ;
- les acétates 2 sont obtenus par la réaction suivante :



Cette réaction est effectuée à partir d'acétates tertiaires en opérant dans le DMF (à température ambiante) en présence de chlorure cuivreux et de tert-butylamine (proportions relatives : 10^{-2} mole d'acétate ; $2 \cdot 10^{-3}$ mole de $CuCl$; $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'amine). Ce mode opératoire inspiré de LANDOR et coll. (6) permet le couplage de 4 sur lui-même, les conditions décrites pour obtenir les allénynols (5) étant dans ce cas inopérantes. Les acétates 2 ($R^1=R^3$; $R^2=R^4$) sont obtenus avec d'excellents rendements (tableau 2) et caractérisés par les méthodes spectrales usuelles : masse (M^+) ; IR ($\nu_{C \equiv C}$ 2230 cm^{-1} , $\nu_{C=C=C}$ 1950-1960 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1730 cm^{-1} ; UV (éthanol) : λ_{max} 220 nm (ϵ : 12.000 à 18.000) ; RMN (signaux correspondant à R^1 et R^2 , OAc $\delta=1,95$ ppm, H allénique $\delta=5,2$ ppm).

REFERENCES

- 1 - R.A. RAPHAEL et F. SONDHEIMER, J. chem. Soc., 1950, 3185
- 2 - a) M. SANTELLI, Thèse, Marseille, 1972
b) M. SANTELLI et M. BERTRAND, Bull. Soc. chim., sous presse
- 3 - J. GRIMALDI et M. BERTRAND, Bull. Soc. chim., 1971, 947
- 4 - a) J. GORE et J.P. DULCERE, Chem. Comm., 1972, 866
b) J.P. DULCERE, M.L. ROUMESTANT et J. GORE, Tetrahedron letters, 1972, 4465
c) J. GORE et A. DOUTHEAU, Tetrahedron letters, 1973, 253
- 5 - A. SEVIN, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, Tetrahedron letters, 1965, 1953
- 6 - a) C.S.L. BAKER, P.D. LANDOR et S.R. LANDOR, J. chem. Soc., 1965, 4656
b) P.D. LANDOR, S.R. LANDOR et J.P. LEIGTON, Tetrahedron letters, 1973, 1019

Produit de départ	Alcool vinylallénique <u>3</u>	Rdt %
<u>2a</u>	<u>3a</u> $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3$	85
<u>2c</u>	<u>3c</u> $R^1=R^2=CH_3$ $R^3=R^4=t-C_4H_9$	83
<u>1e</u> $R^1=R^2=CH_3$ $R^3, R^4 = \text{cyclohexyle}$	<u>3e</u> $R^1=R^2=CH_3$ $R^3, R^4 = \text{cyclohexyle}$	80
<u>1f</u> $R^1, R^2 = \text{cyclohexyle}$ $R^3=R^4=CH_3$	<u>3f</u> $R^1, R^2 = \text{cyclohexyle}$ $R^3=R^4=CH_3$	60
<u>1g</u> $R^1=R^3=R^4=CH_3$ $R^2=C_6H_5$	<u>3g</u> $R^1=R^3=R^4=CH_3$ $R^2=C_6H_5$	50
<u>1h</u> $R^1=C_6H_5, R^2=H$ $R^3=R^4=CH_3$	<u>3h</u> $R^1=C_6H_5, R^2=H$ $R^3=R^4=CH_3$	60

Tableau 1

Réduction par $LiAlH_4$ des allénynols 1 et des acétates 2

Acétates de départ	Acétates <u>2</u> obtenus	Rdt %
<u>4a</u> $R^1=R^2=CH_3$	<u>2a</u> $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3$	78
<u>4b</u> $R^1=CH_3, R^2=C_2H_5$	<u>2b</u> $R^1=R^3=CH_3$ $R^2=R^4=C_2H_5$	65
<u>4c</u> $R^1=CH_3, R^2=t-C_4H_9$	<u>2c</u> $R^1=R^3=CH_3$ $R^2=R^4=t-C_4H_9$	60
<u>4d</u> $R^1, R^2 = \text{cyclohexyle}$	<u>2d</u> $R^1, R^2=R^3, R^4 = \text{cyclohexyle}$	73

Tableau 2

Couplage des acétates d'alcools propargyliques

les rendements indiqués sont calculés à partir de quantités de produits récupérés par chromatographie sur colonne dans des réactions à l'échelle préparative.