

SYNTHÈSE DE BIS-ALLENES CONJUGUES

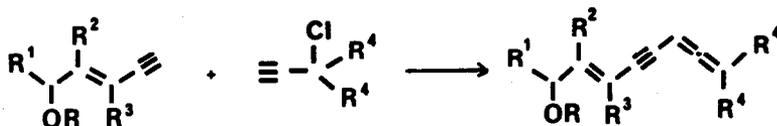
par R. BAUDOUY et J. GORE

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

(Received in France 11 March 1974; received in UK for publication 18 March 1974)

Les bis-allènes conjugués sont des composés pour lesquels peu de méthodes de synthèse ont été décrites (1). Pour cette raison, leurs propriétés sont mal connues à l'exception de l'addition du diazométhane sur le bis-allène (2) et de la cycloaddition intramoléculaire du même composé qui conduit au diméthylène cyclobutène (1a).

La séquence réactionnelle suivante constitue une voie d'accès à des alcools 5 possédant en β l'enchaînement bis-allénique conjugué.

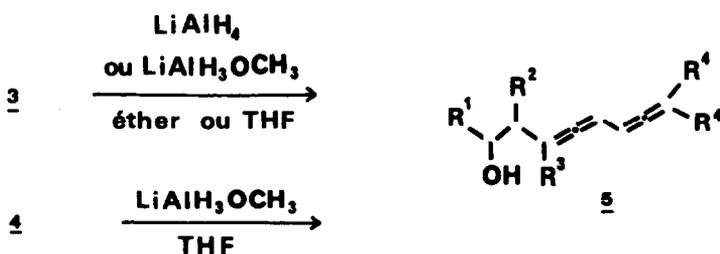


1 R = -H

2 R = -COCH₃

3 R = -H

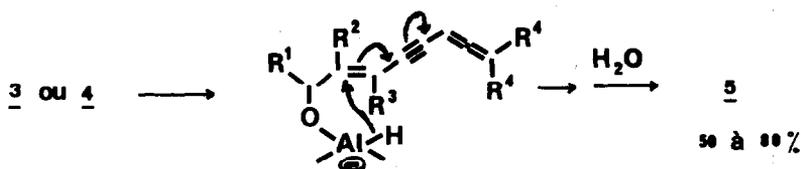
4 R = -COCH₃



- la première étape est une extension aux ényols 1 et à leurs acétates 2 de la réaction de "couplage" d'un alcool et d'un chlorure propargylique initialement découverte par CADIOT et coll. (3). La condensation de divers alcools 1 avec deux chlorures propargyliques tertiaires (solv. H_2O - réaction sous N_2 en présence de $CuCl$ et de *t*-butylamine) a conduit aux alcools 3 avec des rendements compris entre 75 et 95%. Ceux-ci, isolés par chromatographie sur gel de silice, ont été caractérisés par spectrométrie de masse (M^{+}), IR (2190, 1955, 1630 et 800 cm^{-1}) et UV (λ_{max} 260 à 270 nm ; ϵ 13000 à 20000 ; éthanol).

Comme déjà signalé pour les acétates propargyliques (4), les acétates 2 se condensent avec les mêmes halogénures dans des conditions légèrement différentes (solv. DMF - réaction sous N_2 en présence de *t*-butylamine et $CuCl$) pour conduire avec des rendements de 50 à 80% aux composés 4 qui présentent des caractéristiques spectrales voisines de celles des alcools 3 (IR $\nu_{C=O}$: 1740 cm^{-1} ; ν_{C-O} : 1230 cm^{-1}).

- la seconde étape utilise la réduction de l'enchaînement ényne α -hydroxylé ou α -acétoxylé par $LiAlH_4$ qui a été largement utilisée pour préparer les alcools β -alléniques (5) et pour laquelle un transfert d'hydrure à partir de l'alcoolate initialement formé a été démontré (6).

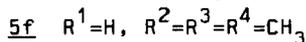
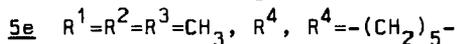
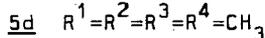
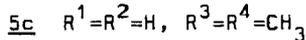
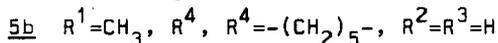
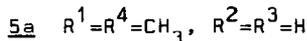
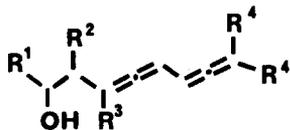


Comme déjà signalé pour la préparation des alcools β -alléniques (5b), les rendements de la réduction des acétates 4 s'avèrent légèrement supérieurs à ceux obtenus dans la réduction des alcools 3. Que l'on parte de 3 ou de 4, la réduction de l'enchaînement ényne est souvent concurrencée par une substitution de l'hydroxyle par un hydrure produisant des hydrocarbures conjugués dont l'instabilité interdit l'identification. Ce même type de concurrence a déjà été remarqué pour la réaction des alcools α -alléniques avec $LiAlH_4$ (7) ; dans ce cas, il a été montré que $LiAlH_3OCH_3$ était plus sélectif et que les alcools β -éthyléniques étaient obtenus avec de meilleurs rendements.

Les mêmes observations peuvent être faites en ce qui concerne la transformation 3 ou 4 \rightarrow 5. Au départ des acétates 4, les réactions sont plus rapides et les rendements en 5 meilleurs si 4 est traité mole à mole par le monométhoxyhydrure dans le THF (reflux 2 à 3 heures). Pour les alcools 3, la substitution

de l'-OH semble d'autant plus importante que le groupe ényinol est plus substitué (R^1 , R^2 et $R^3 \neq H$). Ainsi, lorsque $R^2=R^3=H$, le traitement de 3 par 0,5 mole de $LiAlH_4$ au reflux de l'éther conduit en 10h à 5 avec des rendements de 70 à 75%. Par contre, lorsque $R^2=R^3=CH_3$, ces conditions conduisent surtout à des mélanges d'hydrocarbures insaturés. L'utilisation du monométhoxyhydrure au reflux du THF (3h) permet alors d'obtenir 5 avec des rendements de 50 à 60%.

Les alcools bis-alléniques 5 suivants ont été préparés à partir des alcools 3 ou des acétates 4.



Ils sont purifiables par chromatographie sur gel de silice et sont assez stables pour être conservés plusieurs semaines en solution dans l'éther et à -20° . Leurs caractéristiques spectrales sont les suivantes :

IR (cm^{-1}) : 3350, 1960-1970, 790-850

UV : $\lambda_{max}^{EtOH} = 212$ à 218 nm (ϵ 15000 à 30000)

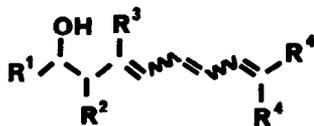
en accord avec ce qui a été décrit pour le bis-allène (1)

RMN (CCl_4) signaux correspondant à R^1 , R^2 , R^3 , R^4

H alléniques : massif non résolu à $\delta=5,4 - 5,5$ ppm.

Les spectres de masse donnent un pic moléculaire vérifiant la structure et les fragmentations sont en accord avec celle-ci. Les spectres RMN des alcools 5 révèlent que ceux-ci sont, pour la plupart, des mélanges de diastéréoisomères. Ceci doit surtout être dû au fait que les composés de départ 1 et 2 sont généralement des mélanges d'isomères cis et trans. Il est difficile dans ces conditions de savoir si la réduction de 3 et 4 par les hydrures est une réaction spécifique.

Dans certains cas, les spectres IR présentent une très faible bande à 1635 cm^{-1} due à la présence de traces d'un triénol 6 issu vraisemblablement de la réduction de l'alcool bis-allénique 5.



6

Dans les conditions mentionnées ci-dessus, 6 est toujours très minoritaire (< 5%). Il devient par contre l'unique produit de réaction si on durcit les conditions opératoires. C'est ainsi que le traitement mole à mole de 3c ($R^1=R^2=H$; $R^3=R^4=CH_3$) par le monométhoxyhydrure 10h au reflux du THF conduit à 75% de 6c dont la structure est vérifiée par :

IR (cm^{-1}) : 3350, 1635, 1040

UV : $\lambda_{max}^{EtOH} = 280$ (ϵ 33000) et 294 (ϵ 27800)

et par ses spectres de masse et de RMN.

Des cas voisins de double réduction d'alcools insaturés par les hydrures ont déjà été signalés (8) (9).

REFERENCES

- 1 - a) H. HOPF, *Angew. chem. Internat. Edit.*, 1970, 9, 732 et références citées.
b) K. KLEVELAND et L. SKATTEBOL, *Chem. Comm.*, 1973, 432.
- 2 - F. HEINRICH et N. LÜTTKE, *Angew. chem. Internat. Edit.*, 1972, 11, 234.
- 3 - A. SEVIN, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Tetrahedron letters*, 1965, 1953.
- 4 - J. GORE et R. BAUDOY, *Tetrahedron letters*, 1973, 3361.
- 5 - a) W. DROSHNIK, *J. amer. chem. Soc.*, 77, 4048, 1955.
b) M. SANTELLI et M. BERTRAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, 2331.
- 6 - F. BOHLMANN, R. ENKELMANN et W. PLETTNER, *Ber.*, 1964, 97, 2118.
- 7 - J. GORE et R. BAUDOY, à paraître.
- 8 - S.R. LANDOR, E.S. PEPPER et J.P. REGAN, *J. chem. Soc. (C)*, 1967, 189.
- 9 - A. CLAESON et C. BOGENTOFT, *Acta. Chem. Scand.*, 1972, 26, 2540.