

HYDROBORATION DE CARBURES ALLÉNIQUES PAR LE BORA-9 BICYCLO(3,3,1) NONANE.

SYNTHÈSE DE DIALKYL ALLYL BORES

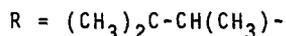
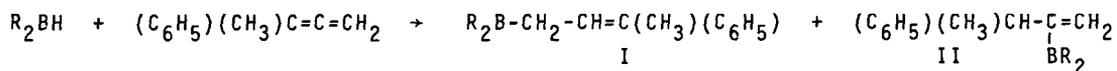
L. CHEVOLOT, J. SOULIÉ et P. CADIOT

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique  
E.R.A. N° 390 associée au C.N.R.S.  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris  
11 rue P. et M. Curie, 75231-PARIS-Cedex 05, France

(Received in France 25 April 1974; received in UK for publication 16 August 1974)

L'hydroboration de composés alléniques a fait jusqu'à présent l'objet de peu de travaux. Néanmoins R.H. FISH (2) et D. DEVAPRABHAKARA (1)(3)(4)(5) ont noté indépendamment que la fixation du bore se fait principalement sur le carbone terminal le moins substitué du système allénique. Cependant, quel que soit l'agent d'hydroboration utilisé : triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane (2), disiamylborane (4)(3), diborane (5), la réaction n'est jamais régiospécifique.

Récemment, D. DEVAPRABHAKARA et Coll. (1) ont décrit la synthèse du disiamyl (phényl-3 butényl-2) borane :

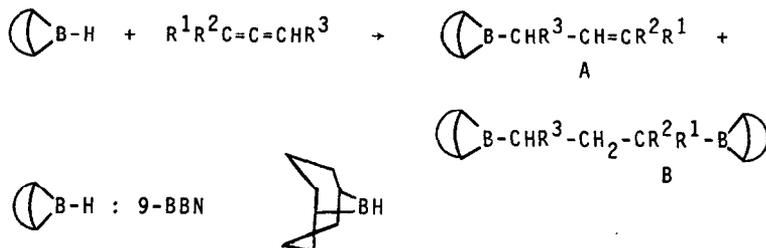


Les attributions de structures ont été faites, après réaction avec un dérivé carbonylé, sans avoir isolé les produits d'hydroboration I et II. Par oxydation, I donne un alcool allylique et II une cétone.

Afin d'éviter la formation de composé du type II, toujours observé dans les travaux précédents, il semblait raisonnable de prendre un borane fortement encombré, ce qui est le cas du bora-9 bicyclo (3,3,1) nonane.

Il est généralement admis que deux types de facteurs interviennent sur l'orientation de l'addition des boranes : les facteurs électroniques et les facteurs stériques, ces derniers étant généralement prépondérants (6). Nos résultats concernent cinq systèmes alléniques présentant des encombrements stériques différents.

### Résultats



Allènes	% de carbure allénique ayant réagi	% de A	% de B
$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$	50	0	40
$\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$	50	6	43
$\text{R}^1=\text{n.C}_4\text{H}_9 \quad \text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$	60	25	35
$\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3 \quad \text{R}^2=\text{H}$	80	60	20
$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3 \quad \text{R}^3=\text{H}$	90	85	0

Le bora-9 bicyclo (3,3,1) nonane a été préparé selon la méthode décrite par H.C. BROWN et Coll. (7). Les carbures alléniques ont été obtenus selon les méthodes classiques (8) sauf l'allène qui est commercial.

La réaction est faite dans le tétrahydrofurane anhydre, à la température ambiante, sous argon, le 9-BBN et le carbure allénique étant en quantité stoechiométrique. La disparition du carbure allénique a été suivie en CPV (colonne SE30 et FFAP). La réaction est terminée quand la quantité de carbure allénique restant est constante. La réaction dure deux à quatre heures selon le carbure étudié.

En général, nous avons obtenu un mélange de produits de mono-addition A et de diaddition B.

Si l'encombrement stérique croît, le pourcentage de diaddition diminue. Il devient nul quand le carbure allénique est disubstitué sur le même carbone :  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$ .

Dans le cas de l'allène, il n'a pas été possible de mettre en évidence de produit de mono-addition A. Ce résultat, peu prévisible, n'avait jamais été signalé ; donc la vitesse d'addition du 9-BBN sur le système allylique, formé lors de la mono-addition, est supérieure à celle du carbure allénique.

La différence de comportement du phényllallène et du n.butylallène peut s'expliquer aisément : en effet dans le cas du phényllallène afin d'avoir une conjugaison maximum, le phényl est dans le même plan que la double liaison voisine et de ce fait, l'encombrement est très faible et donc inférieur à celui du n.butyle.

Les produits d'addition A et B ont été caractérisés de deux façons différentes : soit par complexation à la pyridine, soit par oxydation en milieu basique.

Les quatre complexes pyridiniques des composés B ont été caractérisés par des spectres de masse, dans tous les cas, le pic de masse est très intense ( $M^+ = 284$  allène,  $M^+ = 320$  pour celui dérivant du diméthyl-1,3 allène et  $M^+ = 360$  pour celui dérivant du phényllallène).

Les diols-1,3 obtenus lors de l'oxydation des composés B se sont révélés semblables aux échantillons authentiques. Il en est de même pour les alcools ou aldéhydes obtenus à partir des composés A.

Jamais le composé correspondant à la fixation du bore sur le carbone central, c'est-à-dire une cétone, n'a pu être mis en évidence. Donc dans ce cas, l'hydroboration semble bien régiospécifique. La comparaison de l'heptène-2 ol obtenu à partir du n.butylallène, avec les deux alcools isomères synthétisés par des voies différentes (9), permet de lui attribuer la stéréochimie trans. De même, le pentène-3 ol-2 obtenu à partir du diméthyl-1,3 allène et le cinnaldéhyde obtenu à partir du phényllallène sont trans ; donc l'addition est aussi stéréospécifique, résultat déjà observé par D. DEVAPRABHAKARA et Coll. (4) dans le cas du disiamylborane. Cette réaction constitue une méthode simple et rapide de synthèse d'alcools allyliques stéréochimiquement purs.

Le cas du méthoxyallène (10) a ensuite été envisagé afin d'étudier l'influence des facteurs électroniques. Des produits de mono et dihydroboration ont été mis en évidence, mais leur structure n'est pas encore déterminée.

## Bibliographie

- (1) I. MEHROTRA et D. DEVAPRABHAKARA - J. of Organometallic Chem. 51 1973 93
- (2) R.H. FISH - J. Amer. Chem. Soc. 90 1868 4435
- (3) D.S. SETHI, G.C. JOSHI et D. DEVAPRABHAKARA - Can. J. Chem. 46 1968 2632
- (4) D.S. SETHI, G.C. JOSHI et D. DEVAPRABHAKARA - Can. J. Chem. 47 1969 1083
- (5) D. DEVAPRABHAKARA et P.D. GARDNER - J. Amer. Chem. Soc. 85 1963 1458
- (6) Hydroboration - H.C. BROWN - 1963 Benjamin New-York (1962)
- (7) E.F. KNIGHTS et H.C. BROWN - J. Amer. Chem. Soc. 90 1968 5280
- (8) n.heptadiène-1,2 et phénylpropadiène - M. GAUDEMAR - Ann. Chimie 1956 184  
diméthyl-1,1 propadiène - G. HENNION - J. Amer. Chem. Soc. 71 1949 1964  
pentadiène-2,3 - M.L. WATERS, W.S. LINN et M.C. CASERIO - J. Amer. Chem. Soc. 90 1968 6741
- (9) L'heptène-2 ol cis est obtenu par semi-hydrogénation catalytique de l'heptyne-2 ol et le trans par transposition de l'heptène-1 ol-3 via le bromure correspondant.
- (10) Le méthoxypropadiène,  $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ , est obtenu en traitant le méthoxy-3 propyne par le t.butylate de potassium.