

DOUBLE REDUCTION D'ALCOOLS POLYINSATURES  
PAR LES HYDRURES MIXTES DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM

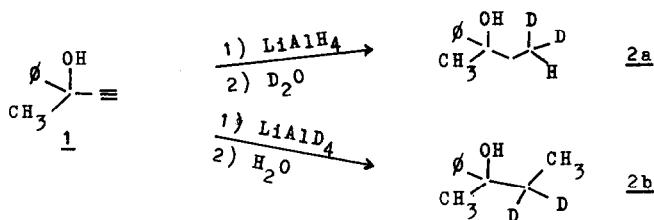
par Jacques GORE et René BAUDOY

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

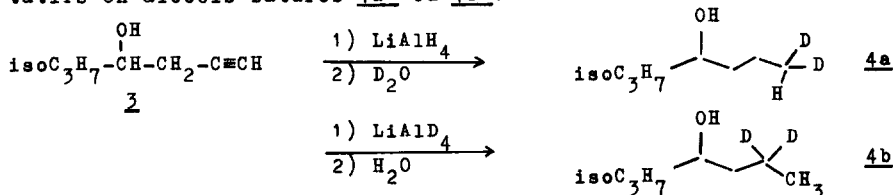
(Received in France 8 September 1974; received in UK for publication 13 September 1974)

Il est maintenant bien connu que  $\text{LiAlH}_4$  peut réduire les alcools  $\alpha$ -insaturés dans des conditions douces (éther-reflux). C'est ainsi que les alcools propargyliques sont réduits en alcools allyliques (1), certains alcools allyliques en alcools saturés (2) et les éne-2 yne-4 els-1 en alcools  $\beta$ -alléniques (3). Des conditions plus dures ont permis à certains auteurs de mettre en évidence des produits de double réduction : par exemple le traitement par  $\text{LiAlH}_4$  de l'éthynylcyclohexanol conduit, à côté de l'alcool allylique, à de l'éthyl-1 cyclohexanol (4). Des cas voisins ont été signalés (5) mais aucune explication convaincante n'a jamais à notre connaissance été avancée.

Nous avons montré que cette double réduction peut être observée sur trois types d'alcools polyinsaturés et qu'elle possède de ce fait un certain caractère de généralité. Nous préciserons aussi quelque peu le mécanisme : - le traitement par un excès d'hydrure dans le dioxane (reflux 70h) de l'alcool 1 conduit avec un rendement voisin de 80% aux alcools saturés 2a\* et 2b\* selon les conditions employées

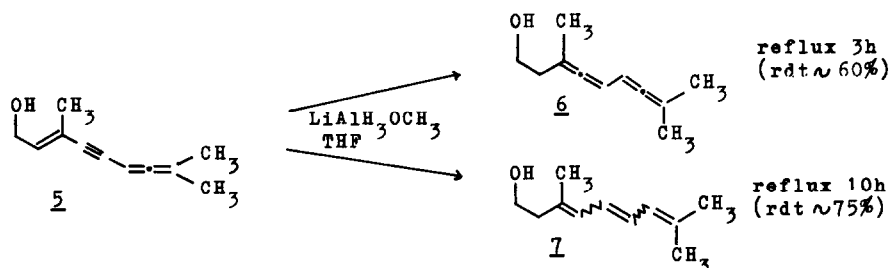


- dans les mêmes conditions (reflux 60h) 3 est transformé avec des rendements quantitatifs en alcools saturés 4a\* ou 4b\*.



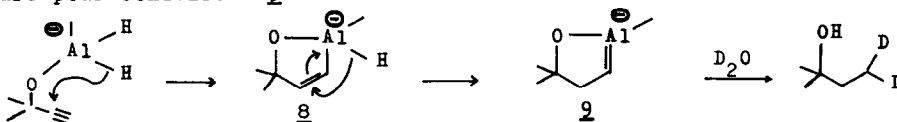
Dans ce cas, il est difficile de s'arrêter à l'alcool homoallylique. Des temps de réaction plus courts conduisent à des mélanges de celui-ci, de 3 et de 4. Les deux stades de la réduction ne sont donc pas aussi différenciés que dans le cas des alcools propargyliques.

- si, comme nous l'avons récemment décrit (6), les alcools tels que **5** sont réduits en **6** par  $\text{LiAlH}_3\text{OCH}_3$  dans le THF, ils sont intégralement transformés en **7** par le même hydrure lorsque le temps de réaction est allongé.



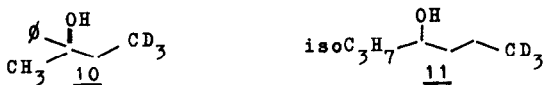
Là encore, des alcools **7** bis-deutériés\* sont obtenus, tant par traitement par  $\text{LiAlD}_3\text{OCH}_3$  suivi de  $\text{H}_2\text{O}$  que par traitement par  $\text{LiAlH}_3\text{OCH}_3$  suivi de  $\text{D}_2\text{O}$ . Il est toutefois difficile, en raison de la complexité des spectres de RMN, de localiser de manière certaine les atomes de deutérium.

Ces trois exemples montrent que les alcools acétyléniques peuvent subir deux réductions successives sans protonation intermédiaire et qu'elles doivent donc transiter par une entité comportant deux liaisons carbone-métal. La structure exacte de ces entités est difficile à préciser. Compte tenu du mécanisme habituellement admis pour la première addition d'hydrure sur les alcools propargyliques (7), on peut supposer que l'intermédiaire **8** serait le siège d'un second transfert intramoléculaire d'hydrure pour conduire à **9**.



Des hypothèses de même nature peuvent être avancées pour expliquer les transformations **3** → **4** et **5** → **7**.

La préparation d'alcools comportant un groupe  $-\text{CD}_3$  terminal constitue une application de cette double réduction. L'hydrogène acétylénique de **1** et **2** ayant été échangé selon (8), la réduction par  $\text{LiAlH}_4$  suivie d'une hydrolyse à l'eau lourde a permis d'obtenir les alcools **10** et **11**\* (rdt 85 à 90%).



\*les puretés isotopiques sont de l'ordre de 90% (basées sur spectres de masse et RMN)

- REFERENCES :
- 1 - R. RAPHAEL et F. SONDEIMER, J. chem. Soc., 1950, 3185
  - 2 - W.T. BORDEN, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 4898
  - 3 - M. SANTELLI et M. BERTRAND, Bull. Sec. chim., 1973, 2331
  - 4 - E.B. BATES, E.R.H. JONES et M.C. WHITING, J. chem. Soc., 1954, 1854
  - 5 - a) S.R. LANDOR, E.S. PEPPER et J.P. REGAN, J. chem. Soc., (C), 1967, 189  
b) E.J. COREY, J.A. KATZENELLENBOGEN, S.A. ROMAN et N.W. GILMAN  
Tetra. letters, 1971, 1821
  - 6 - R. BAUDOY et J. GORE, Tetra. letters, 1974, 1593
  - 7 - W.T. BORDEN, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 2197
  - 8 - B. GRANT et C. DJERASSI, J. org. chem., 1974, 39, 968