

UTILISATION D'UN DERIVE ORGANIQUE DU CHROME  
DANS LA SYNTHÈSE DE COMPOSÉS ALLENIQUES

Pierre PLACE, Françoise DELBECQ et Jacques GORE

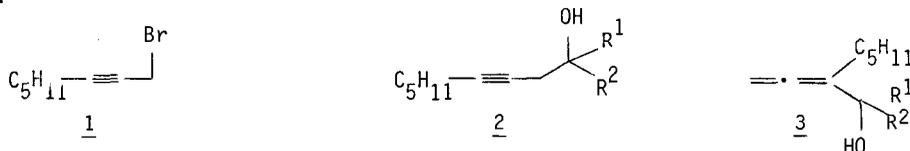
Laboratoire de Chimie Organique - ERA CNRS 611 - UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I  
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

Jusqu'à ces derniers temps, les seules applications des sels de chrome  $\text{CrX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OAc}, \text{ClO}_4$ ) avaient essentiellement porté sur la réduction d'halogénures, d'époxydes et de certains hydrocarbures insaturés (1). La formation d'un dérivé organique du chrome était généralement admise pour expliquer ces réductions conduites en présence d'eau ou d'un autre agent protonant. D'une manière surprenante, peu de réactions de ces dérivés sur des composés carbonylés avaient été tentées.

Très récemment, HIYAMA et coll. ont montré qu'un réactif résultant de la réduction de  $\text{CrCl}_3$  par  $\text{LiAlH}_4$  (solvant THF) s'avérait efficace pour la formation de liaisons carbone-carbone : réduction duplicative des halogénures allyliques (2) ; préparation d'alcools homoallyliques à partir des mêmes halogénures et d'aldéhydes ou cétones (3). Dans ce dernier cas, la réaction s'avère régiospécifique (addition 1,2 avec transposition allylique) et stéréospécifique ; BUSE et HEATHCOCK ont proposé un mécanisme qui rend compte de ces spécificités (4).

Nous donnons dans cette note nos premiers résultats concernant le comportement d'un bromure propargylique mis en présence du réactif de HIYAMA ( $\text{CrCl}_3 + \text{LiAlH}_4$  dans le THF) (3) et soit d'un solvant protonant, soit d'un aldéhyde ou d'une cétone.

Notre choix s'est porté sur le bromure 1. Il est en effet connu que les magnésiens et zinciques des bromures propargyliques ne possédant pas d'hydrogène acétylénique conduisent par réaction sur des cétones à des mélanges d'alcools alléniques et homopropargyliques ; à l'inverse, leurs homologues acétyléniques vrais donnent généralement les seuls alcools homopropargyliques (5). Il était donc intéressant de voir si l'utilisation d'un dérivé organique du chrome obtenu à partir de 1 pouvait permettre l'obtention sélective d'un des deux alcools 2 ou 3.



Le bromure 1 est obtenu avec des rendements excellents par la séquence réactionnelle décrite dans le schéma suivant ; en particulier, l'halogénéation par le bromure de magnésium dans l'éther (6) s'avère très régiospécifique et aucune trace de bromure allénique n'est observée.

