

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

Pierre PLACE, Françoise DELBECQ et Jacques GORE

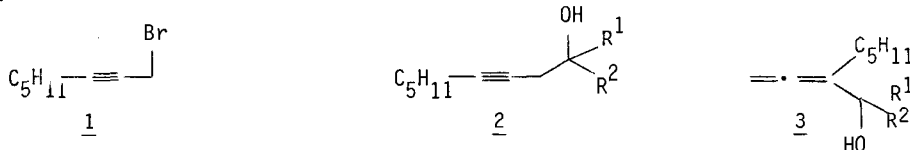
Laboratoire de Chimie Organique - ERA CNRS 611 - UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

Jusqu'à ces derniers temps, les seules applications des sels de chrome 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.

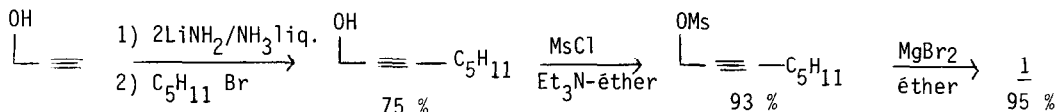
Très récemment, HIYAMA et coll. ont montré qu'un réactif résultant de la réduction de CrCl_3 par LiAlH_4 (solvant THF) s'avérait efficace pour la formation de liaisons carbone-carbone : réduction duplicative des halogénures allyliques (2) ; préparation d'alcools homoallyliques à partir des mêmes halogénures 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.



Le bromure 1 a été opposé au n-butyraldéhyde, à l'acétone et à la cyclohexanone dans les conditions décrites, pour les bromures allyliques, par HIYAMA et coll. Les trois réactions ont conduit aux seuls alcools α -alléniques 3a ($R^1=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^2=\text{H}$ 80 %), 3b ($R^1=R^2=\text{CH}_3$ 76 %) et 3c ($R^1, R^2=-(\text{CH}_2)_5-$ 78 %) (7) sans aucune trace des alcools acétyléniques 2. Cette réaction constitue donc une excellente méthode d'obtention de ce type d'alcools α -alléniques. Elle est rapide et très propre, les alcools 3 étant obtenus purs par une chromatographie sur courte colonne de silice. Dans le cas du n-butyraldéhyde, la réaction doit être menée à l'obscurité pour éviter la formation de sous-produits parmi lesquels le trimère cyclique de l'aldéhyde s'est révélé très prépondérant.

Des mélanges d'alcools 2 et 3 sont par contre obtenus avec des rendements voisins de 80 % si la même réaction est effectuée à partir du bromure de propargyle. La réaction sur le n-octanal donne un mélange 82/18 des alcools 2d et 3d ($R^1=n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, $R^2=\text{H}$) ; celle sur la cyclohexanone conduit au mélange 65/35 des alcools 2c et 3c ($R^1, R^2=-(\text{CH}_2)_5-$). L'obtention exclusive des alcools alléniques 2 n'est donc pas générale et elle paraît dépendre de la substitution de l'halogénure utilisé.

La réduction du bromure 1 a aussi été réalisée en l'additionnant au réactif de HIYAMA et coll. auquel avait été préalablement ajoutée de l'eau ou une solution aqueuse de HCl (100 $\mu\text{l}/\text{mmol}$ de 1 (7)). Elle conduit généralement à un mélange d'hydrocarbures comme le montrent les résultats mentionnés ci-dessous (analyse effectuée par CPV ; Rdt global 70 %)

hydrolyse par	C_5H_{11}	$\text{CH}_3-\equiv-\text{C}_5\text{H}_{11}$
H ₂ O	40 %	60 %
HCl 0,12N	52 %	48 %
HCl 1,2 N	75 %	25 %
HCl 6 N	70 %	30 %

On peut constater que le rendement en octadiène-1,2 est notablement augmenté par une légère acidité du milieu, mais que l'accroissement de celle-ci au delà de 1,2N n'apporte pas de progrès sensible alors qu'elle nécessite l'utilisation de quantités plus importantes du réactif (3 équiv.

molaires) pour que le bromure soit totalement engagé.

Ces premiers résultats démontrent l'intérêt des dérivés organiques du chrome dans la synthèse de composés alléniques. Les réactions en cours d'étude portent sur d'autres bromures propargyliques de substitution variée ; ils permettront de définir les limitations de ces réactifs dans le domaine de la préparation des allènes et des alcools α -alléniques.

REFERENCES ET NOTES

- 1 - J.R. HANSON, *Synthesis*, 1974, 1.
- 2 - Y. OKUDE, T. HIYAMA et H. NOZAKI, *Tetrahedron Letters*, 1977, 3829.
- 3 - Y. OKUDE, S. HIRANO, T. HIYAMA et H. NOZAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3179.
- 4 - C.T. BUSE et C.H. HEATHCOCK, *Tetrahedron Letters*, 1978, 1685.
- 5 - J.L. MOREAU, *Bull. Soc. chim. France*, 1975, 1248 et réf. citées.
- 6 - P. PLACE, M.L. ROUMESTANT et J. GORE, *Bull. Soc. chim. France*, 1976, 169.
- 7 - réactions effectuées sur 0,01 mole de 1 et 0,02 équiv. molaires de réactif. L'identité des produits isolés a été prouvée par l'ensemble de leurs spectres.

(Received in France 26 July 1978; received in UK for publication 1 August 1978)