

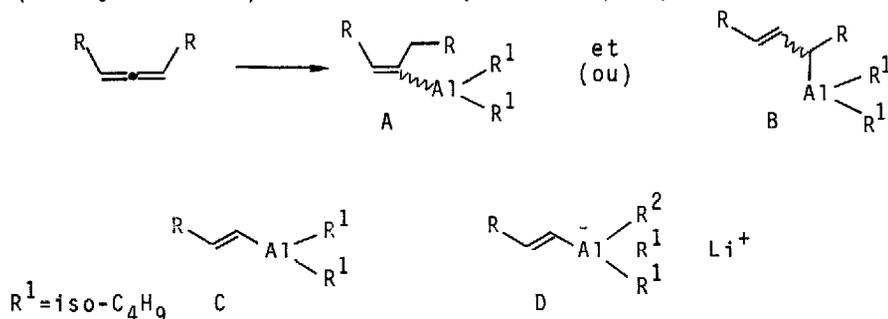
RÉACTION DE QUELQUES ALLÈNES AVEC L'HYDRURE DE DI-ISOBUTYL-ALUMINIUM

Michel Montury et Jacques Goré

Laboratoire de Chimie Organique I, ERA CNRS 611 - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 F - 69621 VILLEURBANNE

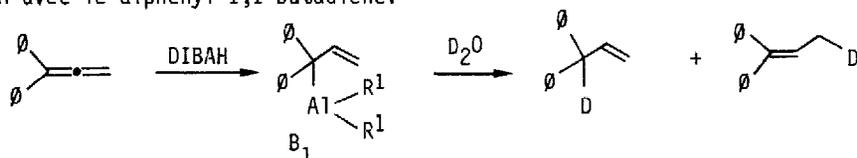
Summary : Reduction of the more substituted of the two double bonds of the allenic linkage can be selectively achieved by the reaction with DIBAH followed by hydrolysis.

La réaction de l'hydrure de di-isobutyl-aluminium (DIBAH) avec les allènes est susceptible de conduire à des espèces métalliques, vinylalanes A ou allylalanes B, pouvant donner lieu à d'intéressantes applications synthétiques au même titre que les vinylalanes C (ou vinylalanates D) dérivant des alcynes vrais (1, 2).



En particulier, on pouvait escompter que la protonolyse de l'alane intermédiaire, qu'il soit vinylique ou allylique, permette d'effectuer une monoréduction de l'enchaînement allénique, réaction pour laquelle n'existe encore aucune solution totalement satisfaisante (3).

Malgré cela, seule l'hydroaluminatation du diphenyl-1,1 allène est brièvement mentionnée dans la littérature (4) : après hydrolyse, elle conduit au mélange du diphenyl-3,3 propène-1 et du diphenyl-1,1 propène-1 en proportions variables suivant les conditions opératoires utilisées ; l'utilisation de D_2O montre qu'elle transite par un allylalane auquel les auteurs attribuent la structure B_1 par extrapolation des résultats obtenus dans la réaction du DIBAH avec le diphenyl-1,1 butadiène.



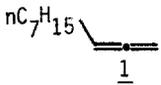
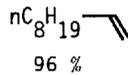
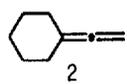
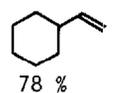
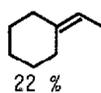
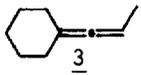
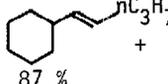
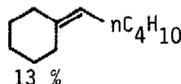
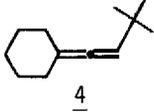
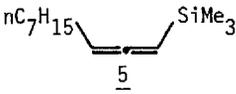
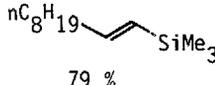
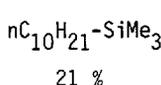
Cette réaction du diphenyl-1,1 allène pouvait malgré tout ne constituer qu'un cas d'espèce tant il est probable que les deux groupes phényles exercent un effet net sur la régiosélectivité de l'hydroaluminatation.

Le présent travail a trait à la réaction du DIBAH avec les allènes 1 à 4 (5) représentant divers cas de substitution de l'enchaînement allénique. L'allénylsilane 5 (6) a lui

aussi été opposé au même réactif dans le but de tenter d'obtenir ou un vinyl ou un allylsilane, ces deux types de composés ayant récemment connu d'intéressantes applications en synthèse (7).

Dans tous les cas, l'allène a été traité sous argon par une solution molaire de DIBAH dans l'hexane, sa disparition étant contrôlée par CCM. La réaction a été suivie d'une hydrolyse effectuée à 0°C sous argon, le produit brut étant ensuite analysé et fractionné par CPV analytique et préparative. Les conditions utilisées pour chaque allène, ainsi que la composition du produit de réaction figurent dans le tableau. Un seul équivalent molaire de réactif s'avère suffisant dans le cas de 2 et 3, ce dernier nécessitant toutefois une élévation de température pour être totalement engagé. Dans le cas de 1, un excès de réactif a dû être utilisé, une élévation de température se traduisant par la formation de produits lourds. L'allène silylé 5 ne réagit que dans des conditions plus dures ; enfin, l'allène 4 stériquement encombré est inerte dans des conditions douces (1 équiv. mol. 25°C) et conduit à un mélange complexe de produits dans des conditions plus sévères (1 équiv. mol. 60°C).

Tableau

Allène de départ	Conditions	Rdt global	Produits*
	2,5 équiv. mol. 30 h, 25°C	83 %	 + 
	1 équiv. mol. 15h, 25°C	**	 + 
	1 équiv. mol. 15h, 60°C	79 %	 + 
	voir texte		
	5 équiv. mol. 15h, 60°C	74 %	 + 

* structures vérifiées par l'ensemble des spectres

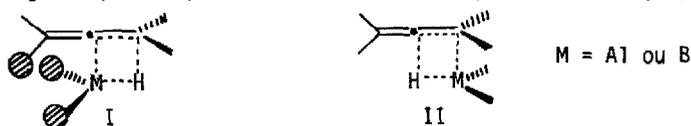
** rendement difficile à déterminer, le mélange d'alcène ayant une température d'ébullition proche de celle de l'hexane.

L'hydroalumination des allènes suivie d'hydrolyse se traduit donc préférentiellement par une monoréduction de l'enchaînement allénique ; cette réaction est régiosélective : elle conduit majoritairement dans le cas de 2 et 3 et exclusivement dans le cas de 1 à l'alcène le moins substitué. De même l'allène silylé 5 est spécifiquement réduit en vinylsilane. La réduction est aussi stéréospécifique : seuls les alcènes de configuration E sont obtenus à partir de 3 et 5.

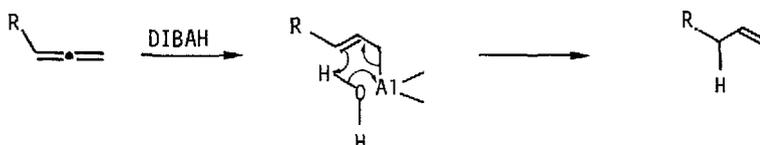
Les hydrolyses à l'eau lourde montrent de plus que les alanes intermédiaires sont allyliques : à partir de 1 et 5, les alcènes obtenus ont en effet les structures suivantes :



En ce sens, la réaction d'hydroalumination des allènes s'avère proche de la réaction d'hydroboration des mêmes substrats qui, à côté des produits de double addition, conduit préférentiellement à des boranes allyliques (8) (pour exception, voir réf. (9)). Comme pour cette dernière réaction, on peut donc admettre que l'hydroalumination des allènes est principalement sous contrôle stérique : l'état de transition II serait favorisé par rapport à l'état de transition I dans lequel existent de fortes interactions entre le réactif et les substituants ou les hydrogènes portés par les carbones alléniques extrêmes (8b)

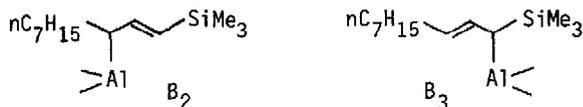


Dans cette hypothèse, il apparaît anormal que la double liaison la plus substituée soit sélectivement réduite, les interactions entre le réactif et les substituants des carbones alléniques terminaux devant être moindres au niveau du carbone le moins substitué. Il semble plus probable d'admettre que l'hydroalumination s'effectue selon l'état de transition II sur la double liaison la moins substituée et que l'hydrolyse évolue avec transposition allylique totale (10), un état de transition à six centres apparaissant favorisé à cause de l'électrophilie de l'atome d'aluminium.



Cette conclusion va à l'encontre de celle d'EISCH et HUSK (4) qui admettent, dans le cas du diphényl-1,1 allène, que l'hydrolyse s'effectue sans transposition et que l'alane B_1 possède sa liaison carbone-aluminium au niveau du carbone le plus substitué. Ces faits sont sans doute le reflet de l'influence des deux groupes phényles et de l'éther présent dans le milieu réactionnel qui i) orienteraient l'hydroalumination vers l'organométallique le plus stable et ii) donneraient un caractère ionique marqué à la liaison carbone-métal, provoquant en cela une protonolyse sans transposition.

Le cas de l'allène silylé 5 serait alors intermédiaire, le contrôle stérique de l'hydroalumination devant plutôt entraîner la formation de l'allylsilane B_2 . Compte tenu de l'effet stabilisant du silicium vis-à-vis d'une liaison carbone-métal, il semble raisonnable d'admettre que la réaction évolue soit directement, soit plutôt par isomérisation vers l'alane B_3 (11) dont l'hydrolyse s'effectuerait avec transposition allylique.



Enfin, la réactivité des allylalanés issus de 1 et 5 vis-à-vis d'autres électrophiles a été testée : ils se sont avérés l'un et l'autre inertes vis-à-vis du butanal et du chlorure d'acétyle à température ambiante ou à 60° : seuls les alcènes correspondants sont alors isolés avec de mauvais rendements après hydrolyse. Un essai a aussi été effectué pour convertir ces alanés en alanates (traitement par le butyl-lithium) : l'hydrolyse des solutions obtenues et leur réaction avec le butanal n'a conduit qu'à des mélanges complexes de produits lourds.

Travail effectué avec la collaboration technique de Jacques Sartoretti.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - E. WINTERFELDT, *Synthesis*, 1975, 617.
- 2 - E.I. NEGISHI dans "New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis" Elsevier Amsterdam 1979, Chap. 2, p. 93 et réf. citées.
- 3 - a) hydrogénation catalytique : M.M. BAGWATT et D. DEVAPRABHAKARA, *Tetrahedron Letters*, 1972, 1391.
b) Li/NH₃ : L. CROMBIE, P.J. MADDOCKS et G. PATTENDEN, *Tetrahedron Letters*, 1978, 3843 et réf. citées.
- 4 - J.J. EISCH et G.R. HUSK, *J. Organometallic Chem.*, 1965, 4, 415.
- 5 - a) préparation de 1 selon : G. LINSTRUMELLE et D. MICHELOT, *Chem. Comm.*, 1975, 561.
b) préparation de 2 selon : W.R. MOORE et H.R. WARD, *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 4179.
c) préparation de 3 et 4 : F. DELBECQ et J. GORE, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, 1976, 15, 496.
- 6 - Préparé par réaction de l'allényl-lithium correspondant sur Me₃SiCl selon (4a), le produit de réaction étant traité par l'acide méthanesulfonique selon P. BOURGEOIS et G. MERAULT, *J. Organometallic Chem.*, 1972, 39, C 44.
- 7 - a) T.H. CHAN, *Accounts Chem. Research*, 1977, 10, 442.
b) E.W. COLVIN, *Chem. Association Rev.*, 1978, 15.
- 8 - a) L. CHEVOLOT, J. SOULIE et P. CADIOT, *Tetrahedron Letters*, 1974, 3438 et réf. citées.
b) R.H. FISH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4435 et réf. citées.
c) H.C. BROWN, R. LIOTTA et G.W. KRAMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2966.
- 9 - V.V. RAMANARAO, S.K. AGARWAL, D. DEVAPRABHAKARA et S. CHANDRASEKARAN, *Synthetic Comm.*, 1979, 437.
- 10 - Cette transposition allylique est toujours observée lors de la réaction des allylboranes avec les cétones : G.W. KREMER et H.C. BROWN, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 2292.
- 11 - Un effet identique du groupe triméthylsilyle sur l'hydroalumination des alcynes $\text{R}\text{C}\equiv\text{C}-\text{AME}_3$ (A = C et Si) a déjà été observé : J.J. EISCH et M.W. FOXTON, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 3520.

(Received in France 14 September 1979)