

Réduction d'acétals α -acétyléniques γ -halogénés par les ions chromeux: nouvel accès aux éthers triéniques cumulés.

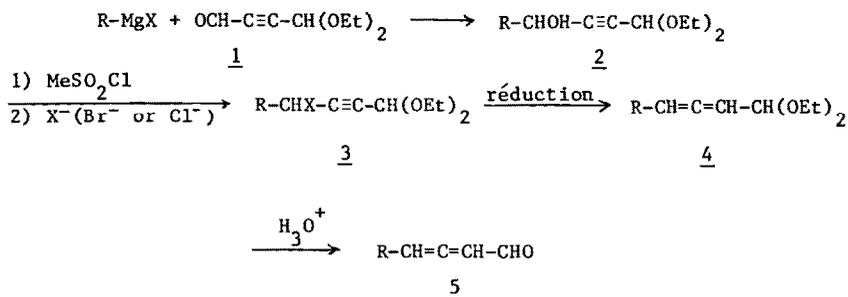
Alain GORGUES et André LE COQ

Laboratoire de Synthèse Organique, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.
 N° 477, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes France.

Summary. Reduction of γ - bromo α - acetylenic acetals with chromous ions affords cumulated trienic ethers in good yield.

A la différence de leurs homologues polysubstitués, les aldéhydes α - alléniques 5 monosubstitués en position - γ demeurent difficiles d'accès ⁽¹⁾; aussi avons-nous cherché à les synthétiser en utilisant comme produits de départ les acétals α - acétyléniques γ - halogénés 3 (facilement préparés au départ de l'acétal de l'acétylènedicarbaldéhyde 1 ⁽²⁾ en mettant en oeuvre la suite réactionnelle du schéma 1

SCHEMA 1



L'étape-clé dans cette synthèse est la réduction de 3 avec transposition propargylallénique, en dérivé 4 précurseur de l'aldéhyde α -allénique 5. Plusieurs réductions de dérivés halogénopropargyliques en composés alléniques ayant échoué dans ce cas ⁽³⁾, nous avons essayé celle aux ions chromeux récemment préconisée par GORE et al ^(4a,b).

Ainsi, quand 4,2 mmoles d'ions Cr^{2+} (engendrés par réduction du trichlorure de chrome par LiAlH_4 ^(4b,5,6)) en solution dans un mélange THF + HMPT ⁽⁷⁾ (10 + 4 ml) sont traités par une solution dans le THF (5 ml) de 2 mmoles de 3a-c (X=Br; R=Et (a), n-Oct (b) Pn (c)), à température ambiante et sous atmosphère inerte, on observe une réduction totale du dérivé bromé après quelques minutes, conduisant aux éthers triéniques cumulés 7a-c à l'exclusion des acétals acétyléniques 8 ou alléniques 4 que l'on pouvait attendre (Schéma 2). Ces cumulènes très fragiles ^(8a,b) ont été extraits du milieu réactionnel par

forme de l'acétal acétylénique 8a; quand on effectue la réduction dans un mélange THF+HMPT avec la même quantité d'eau, à côté de 7a on détecte de l'acétal allénique 4a. Nous avons également mis en évidence la formation de 7a, avec de très faibles rendements, par réaction de 3a sur le magnésium dans l'éther éthylique comme solvant (méthode de haute dilution ⁽¹³⁾).

Bien qu'ils correspondent aux éthers d'énols des aldéhydes α -alléniques 5 recherchés, les cumulènes 7 ne constituent pas leurs précurseurs convenables car leur hydrolyse (DMSO+HCl aqueux) ou leur formolyse ⁽¹⁴⁾ conduit aux aldéhydes α -acétyléniques correspondants ^(8a): ainsi, à partir de 7a, nous avons obtenu l'hexyne-2al.

Les auteurs remercient le Pr. GORE et le Dr. BAUDOY pour les discussions et P. GUENOT pour son assistance en spectrographie de masse.

Références et Notes

- (1) M. HUCHE, *Tetrahedron*, 1980, 36, 331. J.C. CLINET et G. LINSTRUMELLE, *Nouv. J. Chim.*, 1977, 1, 373 et références citées. La préparation des aldéhydes 5 par oxydation des alcools α -alléniques correspondants est délicate: par MnO₂, (rendements non mentionnés), P.D. LANDOR, S.R. LANDOR et S. MUZAKA, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 1638, ou par le peroxyde de nickel, rendements très faibles, M. BERTRAND, G. GIL et J. VIALA, *Tetrahedron Letters*, 1979, 1595. Pour la préparation des complexes du manganèse de ces composés, voir M. FRANCK-NEUMANN et F. BRION, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 688.
- (2) A. GORGUES et A. LE COQ, *Tetrahedron Letters*, 1979, 4825.
- (3) Des essais de réduction directe de 3a (X=Br ou Cl) ont échoué: méthodes au couple Zn-Cu dans EtOH, G.F. HENNION et J.C. SHEEHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 1964 ou avec LiAlH₄ dans le THF, L.I. OLSSON, A. CLAESSION et C. BOGENTOF, *Acta Chem. Scand.*, 1974, B28, 765. La réduction par LiAlH₄ dans le THF des sels d'ammonium quaternaire α -acétyléniques récemment recommandée par A. CLAESSION et L.I. OLSSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 7302, n'a pu être utilisée en raison des difficultés de préparation des dérivés 3 (X= $\overset{\text{N}}{\text{Et}}_2\text{Me}$).
- (4)a P. PLACE, F. DELBECQ et J. GORE, *Tetrahedron Letters*, 1978, 3801.
b F. DELBECQ, R. BAUDOY et J. GORE, *Nouv. J. Chim.*, 1979, 3, 321.
c J. GORE, Conférence à Rennes, 10 Juin 1980 et communication personnelle.
- (5) Y. OKUDE, T. HIYAMA et H. NOZAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3179.
- (6) Y. OKUDE, T. HIYAMA et H. NOZAKI, *Tetrahedron Letters*, 1978, 3829.
- (7) HMPT accroît la vitesse de la réaction.
- (8)a R. MANTIONE, A. ALVES, P.P. MONTIJN, H.J.T. BOS et L. BRANDSMA, *Tetrahedron Letters*, 1969, 2483.
b R. MANTIONE, A. ALVES, P.P. MONTIJN, G.A. WILDSCHUT, H.J.T. BOS et L. BRANDSMA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1970, 89, 97.
- (9) D'importantes pertes de rendement ont lieu durant cette purification en raison de

la fragilité de ces composés (solutions de 7 sous azote et à l'abri de la lumière)
 Sur les propriétés de ces cumulènes, voir (8b).

- (10) Ces données i.r. et r.m.n. sont en bon accord avec celles mentionnées (8b) pour des dérivés analogues; les configurations *cis* et *trans* sont attribuées sur la base des valeurs (pourtant très proches) de 5J selon (8b).
- (11) C.T. BUSE et C.H. HEATHCOCK, *Tetrahedron Letters*, 1978, 1685.
- (12) Cette élimination survient probablement plus vite à partir de 6b que de 6a via un processus avec transfert concerté (11) favorisé par des facteurs de proximité; nous avons ainsi observé que la réduction par Cr^{2+} de $BrCH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH(OEt)_2$ conduit en majorité, après hydrolyse du milieu, à $CH_2=C=CH-C\equiv C-CH(OEt)_2$, l'évolution de l'organochromique avec perte de $EtOCr^{2+}$ étant dans ce cas très lente.
- (13) J.H. WOTIZ, "Chemistry of Acetylenes", éd. H.G. Viehe, Marcel Dekker, New-York, 1969, 366 et 399.
- (14) A. GORGUES, *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, 529. B. CAZES et S. JULIA, *Bull. Soc. Chim. France*, 1977, 931 (formolyse des éthers d'énols).

(Received in France 22 August 1980)