

REGIO ET STEREOCHIMIE DE LA REDUCTION DE DERIVES D'ALCOOLS PROPARGYLIQUES

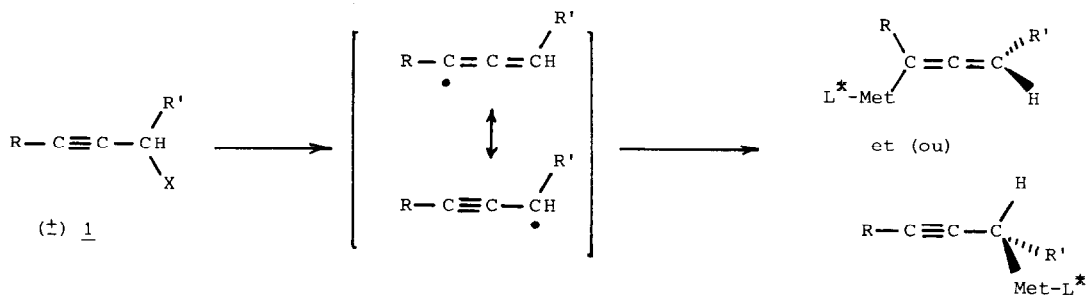
CATALYSEE PAR UN COMPLEXE DE PALLADIUM (0)

Yann COLAS, Bernard CAZES et Jacques GORE.

Laboratoire de Chimie Organique 1, ERA 611 du CNRS, Université Claude Bernard Lyon I,
 E.S.C.I.L., 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France.

Summary : Regio and stereoselectivity of the palladium catalyzed reduction of propargylic halides and esters is greatly influenced by the nature of the hydride donor as by the leaving group. Best results in allene formation are observed in the reduction by lithium triethylborohydride of mesylates and phosphates. In the former case, reaction occurs with anti displacement of the sulfonyl group.

Nous avons récemment montré que des allènes énantiomériquement enrichis pouvaient être préparés par protonolyse à l'aide d'un agent chiral d'un organochromique issu d'un bromure propargylique racémique (1) (2). Ce résultat vérifiait notre hypothèse selon laquelle la transformation d'un tel halogénure en organométallique pouvait mettre en jeu une entité prochirale, comme par exemple un radical propargyl-allénique, et que l'utilisation d'un métal porteur d'un ligand chiral pouvait provoquer une énantiosélection (3).



Met = Metal

L* = ligand chiral

Dans le cas des organochromiques, l'utilisation du menthol et du bornéol comme ligand protonant chiral avait, dans certains cas, permis d'obtenir sélectivement des allènes avec des excès énantiomériques de 15 à 30%. La modicité de ce dernier et l'absence de généralité de la méthode, qui conduit très majoritairement aux hydrocarbures acétyléniques quand R et R' sont deux chaînes primaires, nous ont amenés à explorer d'autres réductions d'halogénures et d'esters propargyliques mettant en jeu un organométallique "propargyl-allénique". Nous donnerons dans cette note les résultats enregistrés lors de la réaction de donneurs d'hydrure sur des organopalladiques issus de bromures, de mésylates et de phosphates propargyliques.

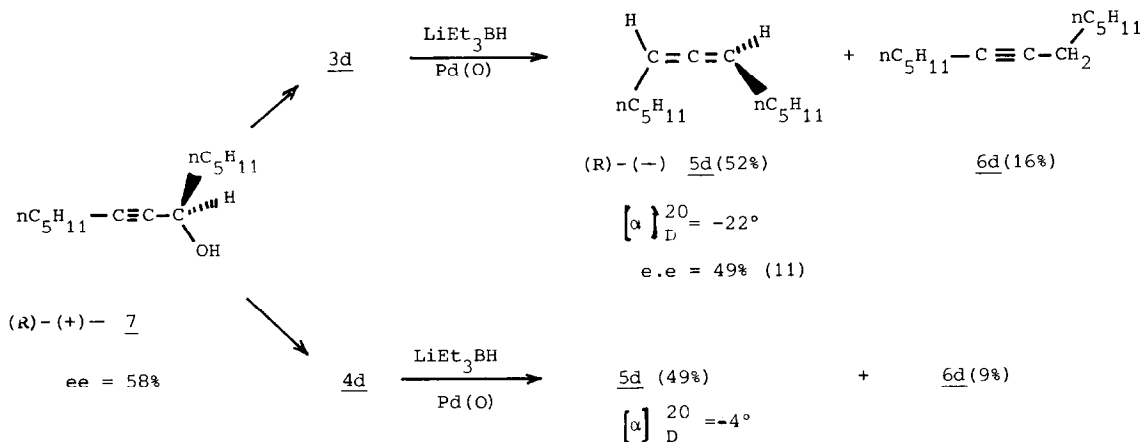
gyliques, Peu de travaux ont été consacrés jusqu'ici à ces organométalliques : il a été montré récemment que les bromures acétyléniques vrais ($R=H$) étaient transformés en allènes par réaction d'organomagnésiens (4) et d'organozinciques (5) catalysée par un complexe de palladium (0).

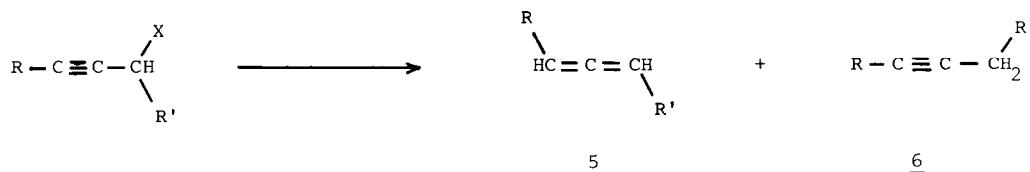

Les principaux résultats de notre étude sont consignés dans la table. Ils concernent des réactions effectuées à l'aide, soit de l'hydrure de lithium-aluminium, soit du triéthylborohydrure de lithium (6). Des essais préliminaires utilisant le borohydrure de sodium en présence de $Pd(P\phi_3)_4$ (7) ont montré que le produit de réaction contenait, à côté des hydrocarbures 5 et 6, des quantités importantes (20 à 50%) d'un mélange d'alcènes provenant de la réduction de 5 et de 6 (8).

Plusieurs constatations nettes peuvent être tirées de ces résultats :

- la présence du complexe de palladium (0) oriente la réaction vers l'allène 5 comme le montre la comparaison des réactions 2 et 3 ; 5 et 6 ; 7 et 8 ; 9 et 10 ; 11 et 12. Elle permet de réaliser spécifiquement la transformation du bromure 2a en allène 5a et très sélectivement celle du mésylate 3c et du phosphate 4c en allène 5c. Elle est par contre sans effet sur l'obtention exclusive de l'acétylénique 6b à partir du bromure 2b (réaction 4).
- l'utilisation du triéthylborohydrure de lithium s'avère préférable à celle de l'hydrure de lithium-aluminium en ce qui concerne l'obtention de l'allène. Les rendements sont en général meilleurs (réactions 1 et 3) et la sélectivité plus marquée (réactions 6 et 8 ; 10 et 12 ; 13 et 14). Il faut noter que $LiAlH_4$, tout comme BH_4Na mais à un degré moindre, conduit à des alcènes à côté des hydrocarbures 5 et 6.
- la nature du groupe partant exerce un effet sur la régiosélectivité de la réaction en faveur de l'allène, le mésylate 3c et le phosphate 4c se montrant de meilleurs précurseurs de 5c que le bromure 2c (réactions 8, 12 et 14).

Ayant déterminé les conditions dans lesquelles la régiosélectivité de cette réduction est maximale, nous en avons étudié la stéréochimie à partir du mésylate 3d et du phosphate 4d issus de l'alcool propargylique 7 énantiomériquement enrichi (9).



2 X = Br3 X = OMs4 X = 

Réaction n°	Produit de départ	Conditions ^a	Rdt % ^b	% <u>5</u> ^c	% <u>6</u> ^c
1	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{Br}}{\overset{\text{nC}_5\text{H}_{11}}{\text{CH}}}$ <u>2a</u>	$\text{LiAlH}_4 - \text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	42	100	0
2		Et_3BHLi	90	40	60
3		$\text{Et}_3\text{BHLi} - \text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	82	100	0
4	$\text{nC}_8\text{H}_{17}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}$ <u>2b</u>	$\text{Et}_3\text{BHLi} - \text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	85	0	100
5	$\text{nC}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{Br}}{\overset{\text{nC}_4\text{H}_9}{\text{CH}}}$ <u>2c</u>	LiAlH_4 ^d	90	10	90
6		$\text{LiAlH}_4 - \text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	40	40	60
7		Et_3BHLi	65	0	100
8		$\text{Et}_3\text{BHLi} - \text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	66	65	35
9	$\text{nC}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{OMs}}{\overset{\text{nC}_4\text{H}_9}{\text{CH}}}$ <u>3c</u>	LiAlH_4 ^d	73	0	100
10		$\text{LiAlH}_4 - \text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	64	48	52
11		Et_3BHLi	76	40	60
12		$\text{Et}_3\text{BHLi} - \text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	89	80	20
13	$\text{nC}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{OPO}_3\text{Et}_2}{\overset{\text{nC}_4\text{H}_9}{\text{CH}}}$ <u>4c</u>	$\text{LiAlH}_4 - \text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	46	32	68
14		$\text{Et}_3\text{BHLi} - \text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	61	79	21

TABLE

a Toutes les réactions ont été effectuées sur 2.10^{-3} mole en utilisant 2 équivalents de LiAlH_4 ou 1,5 équivalent de Et_3BHLi et, le cas échéant, 8.10^{-5} mole de $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$.

b Basé sur la quantité de produit récupéré par chromatographie sur colonne.

c Analyse effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (FFAP, 25m).

d Résultat conforme à celui précédemment publié (13).

Les résultats mentionnés ci-dessus montrent que :

- la stéréochimie de la réaction est étroitement liée à la nature du groupe partant puisqu'on observe un transfert presque total de chiralité dans le cas du mésylate et une racémisation importante dans le cas du phosphate.
- la réaction de Et_3BHLi sur le mésylate 3d en présence de quantités catalytiques de $\text{Pd}(\text{P}\emptyset_3)_4$ s'effectue avec entrée anti de l'ion hydrure par rapport au groupe partant. Cette constatation rejoint celle faite par VERMEER et coll. (12) lors de leur très récente étude de la stéréochimie de la réaction d'organozinciques sur les bromures propargyliques en présence du même complexe.

Le transfert de chiralité pratiquement intégral observé dans la réaction des mésylates interdit leur utilisation dans les essais d'obtention d'allènes optiquement actifs à partir d'alcools racémiques suivant le principe exposé au début de cette note. Une telle opération reste par contre envisageable en utilisant un phosphate. Nos travaux ultérieurs porteront en conséquence sur la transformation 4 → 5 par le triéthylborohydrure de lithium en catalysant la réaction par des complexes chiraux de palladium (0).

Références et notes

1. C.VERNIERE, B.CAZES et J.GORE, Tetrahedron Letters, 1981, 22, 103.
2. B.CAZES, C.VERNIERE et J.GORE, Tetrahedron Letters, 1982, 23, 3501.
3. L'énantiosélection peut aussi provenir d'une isomérisation par l'intermédiaire d'un radical propargyl-allénique de l'organométallique initialement formé.
4. T.JEFFERY-LUONG et G.LINSTRUMELLE, Tetrahedron Letters, 1980, 21, 5019.
5. K.RUITENBERG, H.KLEIJN, C.J.ELSEVIER, J.MEIJER et P.VERMEER, Tetrahedron Letters, 1981, 22, 1451.
6. Le triéthylborohydrure de lithium est préparé immédiatement avant emploi par réaction du t-butyllithium avec le triéthylborane selon E.J.COREY, S.M.ALBONICO, U.KOELLIKER, T.K.SCHAAF et R.K.VARMA, J.Amer.Chem.Soc., 1971, 93, 1491.
7. Le complexe $\text{Pd}(\text{P}\emptyset_3)_4$ est préparé in situ par réduction de PdCl_2 par deux équivalents de Dibah selon E.I.NEGISHI, A.O.KING et N.OKUKADO, J.Org.Chem., 1977, 42, 1821.
8. La réduction de composés acétyléniques par NaBH_4 , catalysée par un complexe de palladium a été décrite précédemment.
N.SUZUKI, T.TSUKANAKA, T.NOMOTO, Y.AYAGUCHI et Y.IZAWA, J.C.S., Chem.Comm., 1983, 515.
9. Le (+)-R tridécyne-7 ol-6 $[\alpha]_D^{20} = +9^\circ$ (2,86 ; éther) ee = 58% (10) a été préparé par alkylation du (+)-R octyne-1 ol-3 $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$ (3,56 ; éther), ee = 61%. Ce dernier a été obtenu par réduction énantiosélective de l'octyne-1 one-3 selon J.P.VIGNERON et V.BLOY. Tetrahedron Letters, 1979, 2683.
Nous remercions le Dr J.P.VIGNERON de nous avoir communiqué un mode opératoire détaillé.
10. R.S.BRINKMEYER et V.M.KAPOOR, J.Amer.Chem.Soc., 1977, 99, 8339.
11. A.MANNSCHECK, W.MUNNINGER, B.CAZES et J.GORE, Travaux à paraître. L'excès énantiomérique a été mesuré à partir du spectre RMN ^1H réalisé en présence d'un complexe argentique et d'un complexe chiral d'ytterbium selon W.OFFERMANN et A.MANNSCHECK, Tetrahedron Letters, 1981, 22, 3227.
12. C.J.ELSEVIER, P.M.STEHOUEW, H.WESTMIJZE et P.VERMEER, J.Org.Chem., 1983, 48, 1103.
13. A.CLAESSON et L.I.OLSSON, J.Amer.Chem.Soc., 1979, 101, 7302.

(Received in France 28 December 1983)