

REDUCTION D'ACETALS γ -BROMO α -ACETYLENIQUES PAR LES SELS CHROMEUX : ACCES AUX ACETALS ET ALDEHYDES α -ALLENIQUES.

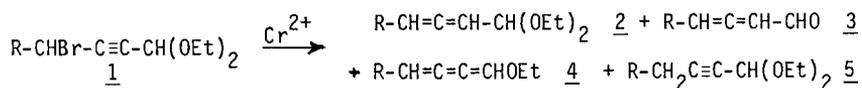
B. LEDOUSSAL^a, A. GORGUES^{ab*} et A. LE COQ^a

- a) Laboratoire de Synthèse Organique associé au C.N.R.S.. Université de RENNES I, Avenue du Général Leclerc, RENNES-BEAULIEU, FRANCE.
 b) Groupe de Recherches de Chimie Organique et Bio-Organique, Faculté des Sciences, Université d'ANGERS, ANGERS-BELLE-BEILLE, FRANCE.

SUMMARY : Reduction of γ -bromo α -acetylenic acetals 1 with chromous ions (THF + HMPA) in the presence of AcOH affords α -allenic acetals 2 whose careful hydrolysis yields the corresponding aldehydes 3. A new access to the dried bean beetle pheromone (racemic), via a Wittig reaction with 3a is reported.

A la différence de leurs homologues polysubstitués^(1 à 6), les aldéhydes α -alléniques⁽⁶⁾ 3, R-CH=C=CH-CHO, monosubstitués en position γ , réputés très fragiles, demeurent difficiles d'accès⁽⁷⁾.

Une première tentative par réduction, *en milieu aprotique*, des acétals γ -bromo α -acétyléniques 1 par les ions chromeux a échoué : comme nous l'avons déjà montré⁽⁸⁾, il se forme quantitativement les éthers triéniques cumulés 4 qui ne sont pas de bons précurseurs des aldéhydes recherchés 3⁽⁹⁾. *En présence d'eau*, on obtient un mélange (2 à 5) dans lequel 2 et 3 sont minoritaires.

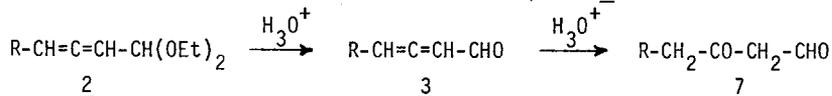


Nous avons observé qu'il était en fait possible d'obtenir des acétals α -alléniques 2 avec une bonne sélectivité en utilisant, lors de la même réaction, le mélange THF + HMPT comme solvant et l'acide acétique *anhydre* comme agent de protonolyse, conditions décrites antérieurement par GORE et al.⁽¹⁰⁾ (voir également⁽¹¹⁾).

A température ambiante, l'addition sous azote, d'une solution dans le THF de 1 (1 mole) à une solution de chlorure chromeux⁽¹²⁾ (2,5 moles) dans le THF contenant du HMPT (7,5 moles) et de l'acide acétique anhydre (1,8 mole) conduit après hydrolyse, extraction et chromatographie (colonne de silice, pentane-éther) aux dérivés 2 avec les rendements suivants : 2a (R=n-oct.) 47% ; 2c (R=Ph) 90% ; 2d (p-Cl-Ph) 80% et 2e (R=p-Me-Ph) 91%. A noter un échec lors de la réduction de 1b (R=Et), qui ne conduit qu'à de faibles quantités de 2b à côté du mélange prépondérant des dérivés chloré et bromé 6b |Z| et |E|. En utilisant le système AcOH-THF, mais

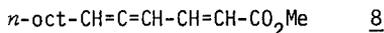
sans HMPT, nous avons observé que la réduction de 1a ou 1b par CrCl_2 conduisait à la formation prépondérante du mélange des dérivés 6 |E| et |Z| chlorés (majoritaires) et bromés résultant probablement d'une addition de HX aux cumulènes 4 ; nous avons d'ailleurs vérifié que le traitement de 4b (sol. THF, temp. ord.) par CrCX_2 en présence de AcOH conduisait bien aux dérivés 6b (rapidement avec CrCl_2 , plus lentement avec CrBr_2).

Passage aux aldéhydes α -alléniques 3 : Conformément aux quelques données de la littérature⁽¹⁻⁷⁾ ces aldéhydes sont peu stables et il est d'autre part difficile d'éviter, lors de l'hydrolyse de leur acétal, leur hydratation⁽¹³⁾ partielle en β -cétaldéhydes 7 : avec HCl + DMSO ou même la silice humide⁽¹⁴⁾ seuls les composés 7 sont obtenus.



Il est néanmoins possible d'obtenir, avec de bons rendements, les aldéhydes α -alléniques en opérant dans des conditions plus douces : action à 20° d'une solution hydroalcoolique d'acide oxalique avec les résultats suivants (3-durée d'hydrolyse en minutes - rdt estimé par RMN, les produits secondaires étant 2 et 7) : 3a, 35, 85% ; 3c, 75, 95% ; 3d, 75, 80% ; 3e, 15,85%.

Les aldéhydes 3 (rdt 80-95% en brut) n'ont pu être isolés à l'état pur (par chromatographie sur colonne de silice ils s'hydratent partiellement) ; on a confirmé leur structure par examen des bruts d'hydrolyse en IR, RMN, spectrométrie de masse et par transformation chimique. Ainsi, après réaction de Wittig entre 3a brut et le triphénylcarbométhoxyméthylène phosphorane (CHCl_3 , 15 min., temp. ord.) l'isomère *trans* de 8 (souillé seulement de traces du dérivé *cis*⁽¹¹⁾) a pu être obtenu avec un rendement de 66% calculé à partir de 2a)



Les auteurs remercient le Pr. J. GORE pour les discussions et le Pr. E. LEVAS pour la lecture critique du manuscrit.

REFERENCES ET NOTES

- Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat de 3^e cycle de B. LEDOUSSAL, Rennes, 21/03/1984
- (1) M. HUCHE, *Tetrahedron*, **36**, 331 (1981)
 - (2) R.D. LANDOR, S.R. LANDOR et S. MUSAKA, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 1638
 - (3) M. BERTRAND, G. GIL et J. VIALA, *Tetrahedron Letters*, 1595 (1979)
 - (4) J.C. CLINET et G. LINSTRUMELLE, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 373, 1977. J.C. CLINET, Thèses de Docteur-Ingénieur, Univ. Paris VI, 1978, et de Docteur -es-Sciences, idem, 1980 (réf. citées)
 - (5) R.G. VISSER, L. BRANDSMA et H.J.T. BOS, *Tetrahedron Letters*, **22**, 2827 (1981)
 - (6) J. SUEIRAS et W. OKAMURA, *J. amer. chem. Soc.*, **102**, 6255 (1980)
 - (7) M. FRANCK-NEUMANN, Conférence au 2nd IUPAC Symposium of O.M. chemistry directed toward Org. Synth., Dijon, 23 Août 1983. *Pure and Appl. Chem.*, **55**, (11), 1715 (1983). Voir aussi M. FRANCK-NEUMANN et F. BRION, *Angew. Chem., Int. ed. Engl.*, **18**, 688 (1979)
 - (8) A. GORGUES et A. LE COQ, *Tetrahedron Letters*, **21**, 5007 (1980)
 - (9) R. MANTIONE, A. ALVES, P.P. MONTIJN, G.A. WILDSCHUT, H.J.T. BOS et L. BRANDSMA, *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, **89**, 97 (1970) ; voir aussi (5)
 - (10) C. VERNIERE, Thèse de 3^e cycle, Lyon, 23 Octobre 1981
 - (11) B. CAZES, C. VERNIERE et J. GORE, *Tetrahedron Letters*, **23**, 3501 (1982)
 - (12) B. LEDOUSSAL, A. LE COQ, A. GORGUES et A. MEYER, *Tetrahedron*, **39**, 2185 (1983)
 - (13) On a utilisé indifféremment le CrCl_2 anhydre commercial (Merck) ou engendré par réduction de CrCl_3 par LiAlH_4 dans le THF (réactif de HIYAMA : Y. OKUDE, S. HIRANO; T. HIYAMA et H. NOZAKI, *J. amer. chem. Soc.*, **99**, 3179 (1977))
 - (14) F. GAUDEMAR-BARDONE, *Ann. Chim.*, **3**, 52 (1958)
 - (15) F. HUET, A. LECHEVALLIER, M. PELLET et J.M. CONIA, *Synthesis*, **63**, (1978) .

(Received in France 12 June 1984)