

## REDUCTION D'ALCOOLS ALLENIQUES PAR L'HYDRURE ET LE METHOXY HYDRURE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM

R. BAUDOLY et J. GORF\*

Département de Chimie Organique, Université Claude Bernard, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne  
France

(Received in France 17 May 1974, Received in the UK for publication 12 July 1974)

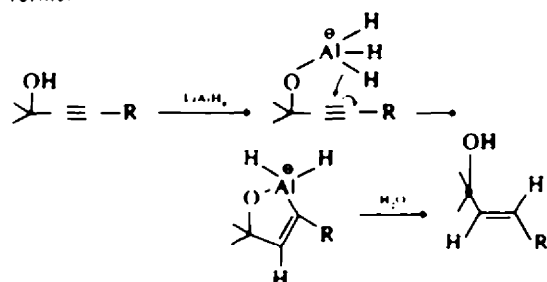
**Résumé**—La réduction d'un enchaînement allénique apparaît grandement facilitée lorsqu'il existe un groupe hydroxyle dans son voisinage comme le montrent les réactions avec  $\text{LiAlH}_4$  ou  $\text{LiAlH}_4 \cdot (\text{OCH}_3)_3$  d'alcools  $\alpha$  et  $\beta$  alléniques 1 et 3 et d'alcools vinylalléniques 2. Dans le cas de 1 et 2, cette réduction s'accompagne d'une substitution de l'hydroxyle par un ion hydrure pour conduire à des diènes ou triènes conjugués. Les conditions opératoires influencent nettement la compétition réduction-substitution. Ces résultats peuvent être expliqués par un mécanisme apparenté à celui de la réduction des alcools propargyliques.

**Abstract**—The reduction of an allenic grouping is greatly favoured if it is located near an hydroxyl group, as demonstrated by the reactions of  $\text{LiAlH}_4$  and  $\text{LiAlH}_4 \cdot (\text{OCH}_3)_3$  with  $\alpha$ - and  $\beta$ -allenic alcohols 1 and 3 and with vinylallenic alcohols 2. In the cases of 1 and 2, reduction is accompanied by substitution of the hydroxyl group by a hydride ion, leading to conjugated dienes and trienes. The experimental conditions influence greatly the competition between reduction and substitution. These results can be explained by a mechanism similar to that of the reduction of propargylic alcohols.

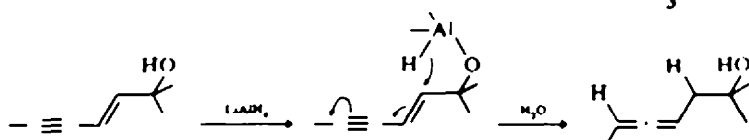
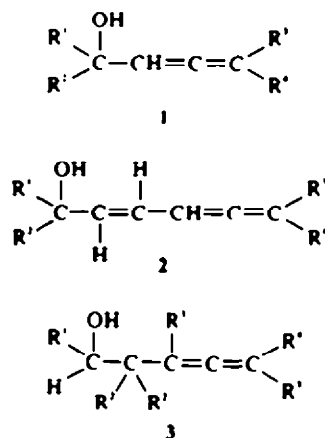
L'hydrure de lithium aluminium ne réagit sur les triples liaisons que dans des conditions assez brutales pour conduire à des alcènes qu'accompagnent parfois des hydrocarbures saturés.<sup>1</sup> Cette réaction est par contre notablement favorisée s'il existe en  $\alpha$  de l'insaturation une fonction alcool. Les alcools propargyliques sont en général réduits en alcools allyliques trans s'ils sont traités dans l'éther à reflux, par cet hydrure.<sup>2</sup> Cette assistance du groupe hydroxyle à la réduction d'une triple liaison voisine a été expliquée par le transfert intramoléculaire d'un ion hydrure à partir d'un alcoolate initialement formé.<sup>3</sup>

Les hydrocarbures alléniques sont totalement insensibles à l'action du même hydrure. La littérature ne fait mention d'aucune réduction d'allènes par ce réactif et nous avons nous-mêmes vérifié que le traitement d'un allène par un gros excès de  $\text{LiAlH}_4$  ne conduisait à aucune réaction, même après des reflux de 48 h dans le dioxane.

Le but de ce mémoire est de montrer que la réduction d'un enchaînement diénique cumulé est grandement facilitée par la présence d'une fonction alcool en  $\alpha$  ou en  $\beta$  du système insaturé. Les résultats obtenus en traitant les trois types d'alcools suivants:



De la même manière, l'enchaînement ényne conjugué des yne-4-ene-2-ols-1 est réduit par  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther. Cette réaction, pour laquelle un transfert semblable a été proposé,<sup>4</sup> constitue une voie d'accès aux alcools  $\beta$  alléniques.<sup>5</sup>



par des hydrures mixtes de lithium et d'aluminium dans divers solvants seront donnés. Un schéma réactionnel sera proposé, qui tiendra compte de celui énoncé pour les alcools propargyliques et des résultats obtenus dans des réactions deutérantes (LiAlD<sub>4</sub>), puis H<sub>2</sub>O, LiAlH<sub>4</sub>, puis D<sub>2</sub>O.

### RESULTATS

Les alcools alléniques (1 et 3) et vinylalléniques (2) ont été soumis à l'action de l'hydruire de lithium aluminium ou du monométhoxyhydruire de lithium aluminium préparé selon Brown.<sup>6</sup> Suivant les cas, ces réactions ont été menées dans le THF ou le dioxanne.

Du point de vue des résultats, les composés obtenus peuvent se diviser en deux catégories: (a) des alcools insaturés résultant d'une réduction d'une double liaison de l'enchaînement allénique, et (b) des polyènes conjugués provenant d'une substitution du groupe hydroxyle par un ion hydruire. Ainsi les alcools  $\alpha$ -alléniques 1 conduisent, lorsqu'ils sont traités par l'un ou l'autre de ces hydrures à des mélanges d'alcools homoallyliques 4 et des diènes 5 conjugués 5.

Les résultats obtenus dans six séries différentes (Tableau 1) font apparaître que les pourcentages respectifs de 4 et 5 dépendent de l'hydruire employé et, d'une manière moins nette, du squelette de l'alcool 1. Ainsi, il est à noter que 1b et 1c, ne conduisent qu'aux diènes 5 lorsqu'ils sont traités par LiAlH<sub>4</sub> (ces réactions ont été récemment décrites par Claesson et Bogertoff<sup>7</sup>).

La réduction s'est avérée stéréospécifique: les alcools alléniques disubstitués 1a et 1e ont conduit uniquement aux alcools homoallyliques trans. La substitution conduit par contre aux mélanges des diènes 5 stéréoisomères.

Enfin, quelles que soient les conditions employées, il ne s'est pas avéré possible d'orienter la réaction vers l'obtention exclusive des alcools 4.

Les alcools vinylalléniques 2 sont transformés par l'action des mêmes hydrures en diénols 6 ou (et) en triènes 7.

Le Tableau 2 contient les résultats obtenus à partir de cinq alcools différents. Ils font apparaître la même influence de l'hydruire utilisé sur la compétition entre réduction et substitution: là encore, le méthoxyhydruire oriente nettement la réaction vers le diénol 6.

Ces transformations ne sont généralement pas stéréospécifiques: seul 2c dont le carbone fonctionnel porte un groupe phényle conduit uniquement au diénol cis. De la même façon, les triènes sont en général des mélanges de stéréoisomères, à l'exception de 7e qui s'est révélé être uniquement l'isomère Z:Z:E (voir Partie Expérimentale).

Les alcools  $\beta$ -alléniques 3 sont uniquement le siège d'une réduction mais ils conduisent dans les cinq séries étudiées à des mélanges des deux alcools éthyléniques isomères 8 et 9 (Tableau 3). La nature de l'hydruire et celle du solvant sont sans action sur les pourcentages relatifs de 8 et 9, mais seul LiAlH<sub>4</sub> dans le dioxanne permet de réduire totalement les alcools 3 utilisés dans des temps

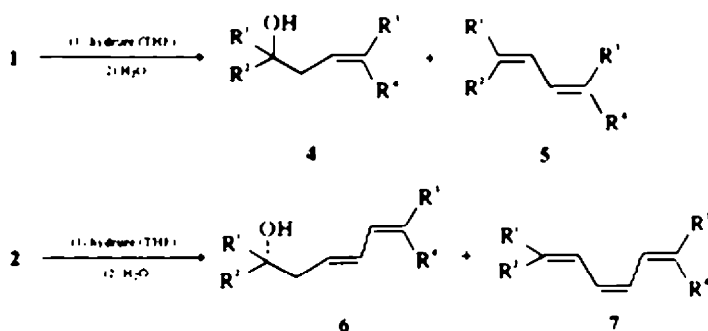


Tableau 1 Réduction des alcools  $\alpha$ -alléniques 1

Structure de 1	Hydruire	Durée de réaction	Rendement en	
			4	5
a R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>4</sup> =H	LiAlH <sub>4</sub>	7h	20	75
	MMH		43	54
b R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =CH <sub>3</sub>	LiAlH <sub>4</sub>	21h	0	63
	MMH		19	36
c R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> =(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =H	LiAlH <sub>4</sub>	4h	0	80
	MMH		0	80
d R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =CH <sub>3</sub>		17h	50	47
e R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =H	MMH	6h	58	38
f R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =H, R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> =(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		3h	70	28

La réaction s'effectue dans le THF à 80°C jusqu'à disparition de 1, sauf pour 1b dont il reste 30 et 23%.

Tableau 2 Reduction des alcools-vinyl-alléniques 2

Structure de 2	Hydrure	Durée de réaction	Rendement en	
			6	7
a R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =H, R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =CH <sub>3</sub> ,	LAH	9h	16	81
	MMH		64	34
b R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =CH <sub>3</sub> ,	LAH	12h	36	62
	MMH		68	30
c R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =C <sup>1</sup> H <sub>5</sub> , R <sup>4</sup> =C <sup>2</sup> H <sub>5</sub> ,		8h	47	51
d R <sup>1</sup> =C <sup>1</sup> H <sub>5</sub> , R <sup>2</sup> =H, R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> =C <sup>2</sup> H <sub>5</sub> ,	MMH	9h	70	29
e R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =t but R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =CH <sub>3</sub> ,		12h	0	35

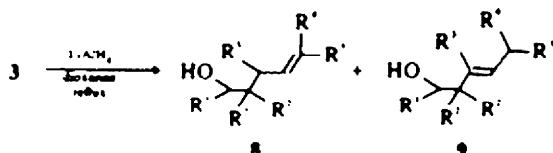
La réaction s'effectue dans le THF à 90°C, jusqu'à disparition de 2 sauf pour 2e dont il reste 60%

Tableau 3 Reduction des alcools β alléniques 3

Structure de 3	Durée de réaction	Rendement en	
		8	9
a R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =H, R <sup>5</sup> =CH <sub>3</sub> ,	20h	28	71
b R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =H	15h	34	64 (cis)
c R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =H	12h	8c - 24t	36c + 30t
d R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =H	20h	14	5c - 79t
e R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =H, R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =CH <sub>3</sub> ,	5h	55	43t (trans)

La réaction s'effectue en présence de LAH dans le dioxane à 120°C jusqu'à disparition de 3

raisonnables (reflux de 5 à 20 h)



La encore, les réductions ne sont pas en général stéréospécifiques et tant 8 que 9 sont le plus souvent obtenus sous forme de mélanges cis + trans séparables par CPV (Tableau 3).

DISCUSSION

L'interprétation des résultats exposés ci-dessus et l'élaboration d'un schéma réactionnel cohérent nécessitent les réponses à quatre questions:

1. Rôle du groupe hydroxyle

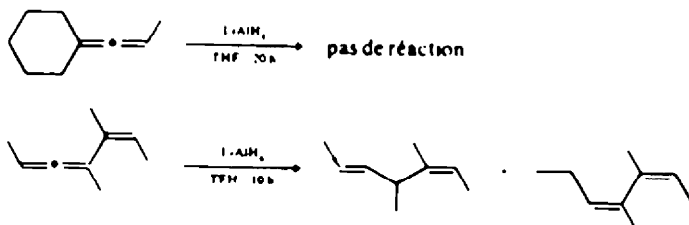
La fonction alcool facilite grandement la réduction de l'enchaînement cumulé. En effet, un hydrocarbure allénique n'est pas touché dans des conditions (LiAlH<sub>4</sub>, THF, reflux 20 h) dans lesquelles les alcools α alléniques

sont totalement réduits et où les β-alléniques le sont partiellement. De la même façon, un hydrocarbure vinylallénique n'est qu'incomplètement réduit (environ 50%) dans des conditions où les alcools 2 sont intégralement transformés.

La réaction des hydrures sur 1, 2 et 3 s'accompagne du dégagement d'un équivalent molaire d'hydrogène, quelle que soit la nature du produit de réaction. La première étape est donc la formation d'un alcoolate dont l'évolution conduit soit aux alcools de réduction, soit aux polyènes résultant d'une substitution.

Ce dégagement d'hydrogène est d'autant plus rapide que la fonction alcool est moins encombrée. Ce fait se reflète dans les vitesses globales de réaction qui sont plus grandes pour les alcools primaires et secondaires que pour les tertiaires. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour les réductions des alcools propargyliques<sup>2,4</sup> ou du cinnamate de méthyle<sup>5</sup> qui ont été expliquées par le transfert intramoléculaire d'un ion hydrure à partir de l'alcoolate initialement formé.

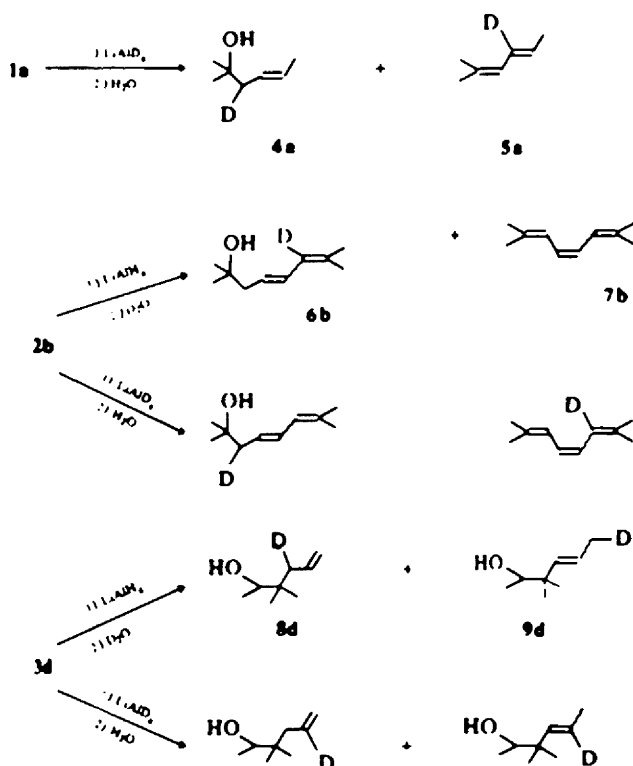
Ce transfert apparaît plus difficile dans le cas d'un alcoolate β-allénique, quelles que soient la température et les proportions de LiAlH<sub>4</sub>, la réduction des alcools 3 se révèle toujours plus difficile que celle de 1 et de 2 et elle



nécessite, pour être totale, d'utiliser le dioxane comme solvant. Il a été suggéré lors de l'étude de la réduction du cinnamate de méthyle<sup>9</sup> que ce solvant, plus basique que l'éther ou le THF, aide au transfert d'hydrure en solvantant mieux l'atome d'aluminium de l'alcoolate intermédiaire.

## 2. Site d'attaque des ion hydrures sur l'enchaînement insaturé des alcools 1, 2 et 3

Ce site a été déterminé sur les trois types d'alcools étudiés par les expériences suivantes:



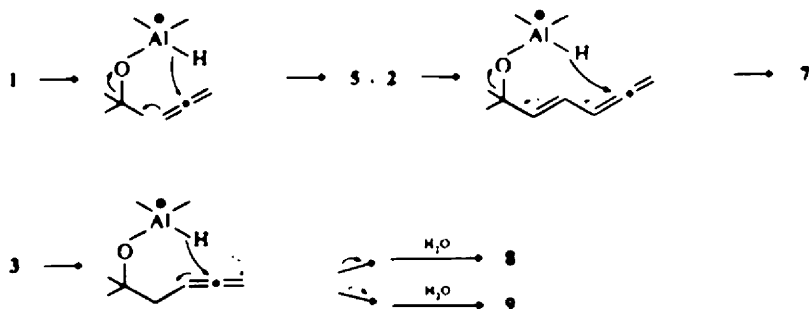
Ces réactions montrent que les diènes 5, les triènes 7 et les alcools 8 et 9 sont formés par un transfert d'hydrure vers le carbone central de l'enchaînement allénique, et que les alcools homoallyliques 4 et les diénols 6 sont formés par un transfert d'hydrure vers le carbone  $\text{sp}^2$  le plus proche du carbone fonctionnel. De plus, on peut

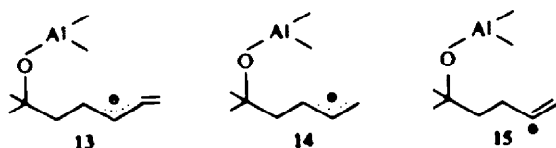
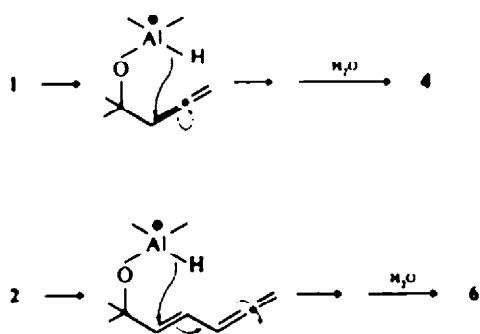
remarquer que la position du deutérium dans **5a** d'une part, l'absence de deutérium dans **7b** d'autre part prouvent que les polyènes 5 et 7 et les alcools 4 et 6 sont formés par des réactions compétitives et que les hydrocarbures insaturés ne résultent pas d'une déshydratation des alcools correspondants.

## 3. Influence de la nature de l'hydrure employé

Les Tableaux 1 et 2 font apparaître que les réactions de substitution (1  $\rightarrow$  5 et 2  $\rightarrow$  7) sont défavorisées par rapport

aux réductions (1  $\rightarrow$  4 et 2  $\rightarrow$  6) lorsqu'on utilise le monométhoxyhydrure. Ce fait n'est pas lié à une régiospécificité différente de ce réactif puisque les deux types de réaction se font via un alcoolate d'aluminium. Il ne peut être relié qu'au pouvoir partant des deux groupes alcoolate:  $-\text{OAlH}_2$  (plus ou moins associé avec le





vinyle 15. Mais, par comparaison, le transfert vers le carbone terminal du même enchainement des alcools  $\alpha$ -alléniques devrait être défavorisé au profit du transfert vers le carbone central et les diènes 5 devraient être les seuls produits de la réaction.

Par ailleurs, la formation d'un organo-aluminique cyclique stabilisé constitue sans doute, comme dans le cas des alcools propargyliques, un élément moteur de la réduction de l'enchainement allénique.

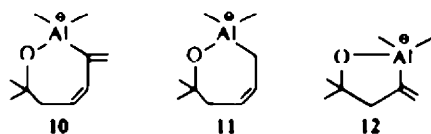
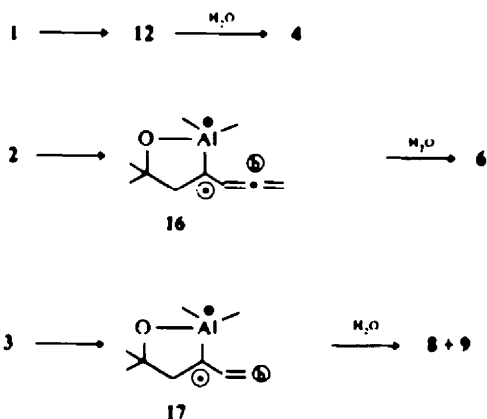
Afin de concilier ces éléments contradictoires, l'hypothèse suivante peut être faite: le transfert d'hydrure s'accompagne dans tous les cas de la formation d'un organoaluminique cyclique à 5 atomes. Celle-ci exige le transfert d'hydrure vers le carbone  $\alpha$  du carbone fonctionnel dans le cas de 1 et 2, vers le carbone central de cet enchainement dans le cas de 3

solvant) semble être un meilleur groupe partant que  $\cdot\text{OAlHOCH}_3$ , et il augmente en conséquence l'électrophilie du C allénique central de 1 et 2

4. Nature de l'organo-aluminique intermédiaire

L'assistance d'une fonction alcool à la réduction des triples liaisons a été expliquée dans le cas des alcools propargyliques par deux faits: transfert intramoléculaire d'un ion hydrure à partir de l'alcoolate initialement formé puis formation d'un organo-aluminique cyclique à 5 atomes dont l'hydrolyse conduit, avec rétention de configuration, à l'alcool allylique de structure trans (voir ci-dessus).

Un mécanisme de même type ne rend pas compte de l'ensemble de nos résultats, les réactions décrites ci-dessus ne sont pas dans l'ensemble stéréospécifiques. D'après un mécanisme calqué sur celui de la réduction des alcools propargyliques, on s'attendrait à obtenir les diénols 6 et les alcools 9 sous une configuration cis due à l'existence respective des intermédiaires cycliques 10 et 11



Or, l'obtention des alcools cis n'a été observée que dans un cas pour chaque série. Ce sont au contraire généralement leurs isomères trans qui sont majoritaires.

Cette absence de stéréospécificité pourrait être expliquée de deux manières: (a) l'hydrolyse se ferait sans rétention de configuration (cette hypothèse apparaît peu plausible car la réduction des alcools  $\alpha$ -alléniques est stéréospécifique et donne exclusivement les alcools homoallyliques trans. Or, l'intermédiaire cyclique 12 aurait des caractéristiques électroniques voisines, carbanion vinylique, de celles de 10), et (b) l'organo-aluminique intermédiaire n'aurait pas une structure cyclique et la réaction transiterait, dans le cas de 2 et 3, par des carbanions allyliques en chaîne ouverte 13 et 14.

Cette hypothèse justifierait le transfert exclusif de hydrure vers le carbon central de l'enchainement allénique dans le cas des alcools  $\beta$  alléniques, le carbanion allylique 14 étant plus stable que son isomère

Lors de l'hydrolyse, la protonation de 16 se ferait exclusivement en (b) pour conduire au diénol 6 favorisé par sa structure diénique conjuguée; celle de 17 pourrait se faire soit en (a), soit en (b) pour donner les deux alcools éthyléniques isomères 8 et 9. D'après les résultats consignés dans le Tableau 3, le facteur déterminant le site de protonation serait la stabilité relative des deux carbanions: ainsi, lorsque  $R^1=R^2=H$  (carbanion primaire), 9 est le produit prépondérant (cas de 3a, 3b et 3d). A l'inverse, lorsque  $R^1=R^2=CH_3$  (carbanion tertiaire), c'est 8 qui l'emporte (cas de 3e).

Cette intervention des intermédiaires 16 et 17 permet de rendre compte de manière satisfaisante de la différence des sites d'attaque de l'hydrure dans 1 et 2 d'une part, dans 3 d'autre part. Elle est par ailleurs compatible avec l'absence de stéréospécificité généralement observée dans les formations de 6, 8 et 9.

La stéréochimie de 9 apparaît d'ailleurs très étroitement liée à la substitution du squelette: 9b est obtenu avec la

configuration *cis* alors que **9d** possède presque exclusivement la configuration *trans*. Ces orientations sont difficilement prévisibles si on considère les modèles moléculaires de **17**. Elles sont peut être la manifestation d'équilibres lents entre **17** et d'autres organo-aluminiques comme **11** ou **14**. En particulier, l'examen de modèles moléculaires de **11** montre qu'ils sont les siège d'importantes interactions lorsque le squelette est très substitué; il est à noter que les deux alcools **9** obtenus sous une configuration *trans* sont ceux qui portent des gem diméthylés (**9d** et **9e**). A l'inverse, les alcools **3** peu substitués donneraient un intermédiaire **17** peu contraint, ce qui se traduirait par l'obtention de pourcentages importants de **9 cis**.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Chromatographie sur colonne gel de silice Merck n° 7734. Chromatographie en phase vapeur chromatographe "Aerograph 1700" à détection par catharomètre, gaz vecteur hydrogène. Colonnes A Carbowax 20M à 30% sur chromosorb W, 3 m. B Carbowax 2M à 30% sur chromosorb W, 6 m. Spectres IR spectrophotomètre Perkin-Elmer 337, film liquide. Spectres RMN spectrographe Varian A-60 et A-100, solvant CCl<sub>4</sub>, Réf. interne TMS, signaux décrits exprimés en ppm. Spectres UV spectrophotomètre Beckman, modèle D.B.G., solvant éthanol à 95°. Spectres de masse spectrographe Varian MAT CH 5, énergie d'ionisation 70 eV.

#### Préparation des matières premières

Les alcools  $\alpha$ -alléniques **1** ont été préparés à partir des dérivés mono tétrahydropyranyloxy des butynes diols 1, 4<sup>10</sup>. Les alcools vinyl-alléniques **2** ont été obtenus par réduction des diène-4,5 yne-2 ols-1 ou de leurs acetates par LiAlH<sub>4</sub>.<sup>11</sup> Les alcools  $\beta$ -alléniques **3** ont été préparés soit par réduction des ene-2 yne-4 ols-1,<sup>12</sup> soit à partir d'aldéhydes  $\beta$ -alléniques issus d'un éther d'énol propargylique par une transposition de Claisen.<sup>13</sup>

#### Réduction des alcools $\alpha$ -alléniques 1

Etant donné la simplicité de structure des produits préparés et leur grand nombre, nous ne décrivons qu'un composé par série. Les rendements sont donnés dans les Tableaux 1, 2, 3 de la partie théorique. Le mode de préparation du méthoxyhydrure est inspiré de celui proposé par Brown,<sup>14</sup> à 25 ml d'une solution de LiAlH<sub>4</sub> (0,4 M) dans le THF, on ajoute 0,01 mole de méthanol anhydre puis, en refroidissant, 0,01 mole d'alcool  $\alpha$ -allénique **1** en solution dans 5 ml de THF. On porte ensuite à 80°C pendant 3 à 21 h, selon les structures. Après refroidissement au bain d'eau glacée, le mélange réactionnel est hydrolysé à l'eau distillée. Les traitements habituels fournissent un brut dont les constituants sont isolés par CPV sur colonne A ou B. *Hexène-4 ol-2* (**4a**) Colonne A temp de colonne 150°C, débit 33 ml/min, temps de rétention 23 min. RMN  $\delta$  = 1,12 d (3H) J = 6 Hz, 1,65 m (3H), 2,1 m (2H), 3,7 sext (1H) J = 6 Hz, 5,45 m (2H). SM 100 (20) M<sup>+</sup>, 56 (100), 45 (80). IR  $\delta_{\text{max}}$  = 970 cm<sup>-1</sup>. *Deuténo-3 méthyl-2 hexène-4 ol-2* (**4a**, D-3). Colonne B 150°C, 33 ml/min, 39 min. RMN  $\delta$  = 1,15 s (6H), 1,7 m (3H), 2,1 m (1H), 5,5 m (2H). IR  $\nu_{\text{max}}$  = 2140 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{max}}$  = 970 cm<sup>-1</sup>. SM 115 (20) M<sup>+</sup>, 59 (100). *Cyclohexylidène-3 propène-1* (**5a**) Colonne B 175°C, 50 ml/min, 7 min. RMN  $\delta$  = 1,6 M (6H), 2,25 M (4H), 4,9 d d (1H) J = 2,5 Hz, 5,05 d d (1H), 5,75 d (1H) J = 11 Hz, 6,55 2d d (1H) J = 10 et 17 Hz. IR  $\nu_{\text{max}}$  = 1640,  $\delta_{\text{max}}$  = 900 cm<sup>-1</sup>. *Deuténo-3 méthyl-5 hexadiène-2,4* (**5a**, D-3). Colonne B 150°C, 33 ml/min, 15 min. RMN  $\delta$  = 1,65 m

(3H), 1,67 s (3H), 1,75 s (3H), 5,5 m (1H), 6 hp (1H) J = 1 Hz. IR  $\nu_{\text{max}}$  = 2240 cm<sup>-1</sup>. SM 97 (60) M<sup>+</sup>, 82 (100). UV 216 (12,000)

#### Réduction des alcools vinyl-alléniques 2

A 20 ml d'une solution de LiAlH<sub>4</sub> dans THF, on ajoute très lentement 0,01 mole de méthanol anhydre puis, après quelques minutes et en refroidissant, 0,01 mole d'alcool vinyl-allénique **2** en solution dans 5 ml de THF. On porte ensuite à 90°C pendant 8 à 12 h. Après traitements usuels, les constituants du mélange réactionnel sont isolés par chromatographie sur colonne ou par CPV sur colonne A. *méthyl-7 phényl-2 octadiène-4,6 ol-2* (**6a**, isomère Z), isolé par chromatographie sur colonne, éluant éther de pétrole-éther sulfurique (90/10). RMN  $\delta$  = 1,5 s (3H), 1,75 2s (6H), 2,65 d (2H) J = 8 Hz, 5,2 d (1H) J = 8 et 11 Hz, 6 d d (1H) J = 11 et 17 Hz, 6,25 t (1H), 7,3 M (5H). SM 216 (20) M<sup>+</sup>, 201 (30), 121 (100). IR  $\delta_{\text{max}}$  = 720 cm<sup>-1</sup>. *Deuténo-3 diméthyl-2,7 octadiène-4,6 ol-2* (**6b**, D-3). Colonne A 200°C, 125 ml/min, 13 min. RMN  $\delta$  = 1,25 s (6H), 1,75 2s (6H), 2,25 m (1H) J = 7 Hz, 5,3 m (1H), 6,1 M (2H). IR  $\nu_{\text{max}}$  = 2150 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{max}}$  = 990 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{max}}$  = 730. SM 155 (20) M<sup>+</sup>, 140 (30), 97 (80), 82 (60), 59 (100). *Deuténo-6 diméthyl-2,7 octadiène-4,6 ol-2* (**6b**, D-6) isolé dans les mêmes conditions que le précédent. RMN diffère par  $\delta$  = 2,25 m (2H) et 6,1 M (1H). IR  $\nu_{\text{max}}$  = 2230 cm<sup>-1</sup>. SM 155 (20) M<sup>+</sup>, 140 (25), 97 (70), 82 (50), 59 (100). UV 238 (16,000). *Dienobutyl-2,7 octadiène-2,4,6* (**7a**, isomère ZZE). Chromato sur colonne, éluant éther sulfurique-éther de pétrole (5/95). RMN  $\delta$  = 1,08 s (9H), 1,2 s (9H), 1,75 s (3H), 1,82 s (3H), 5,7 à 6,6 m (4H). IR  $\delta_{\text{max}}$  = 770 cm<sup>-1</sup>. UV 276 (30,000), 286 (36,000). *Deuténo-3 diméthyl-2,7 octadiène-2,4,6* (**7b**, D-3). Colonne A 200°C, 125 ml/min, 7 min. RMN  $\delta$  = 1,72 s (6H), 1,80 s (6H), 5,6 à 6,5 m (3H). IR  $\nu_{\text{max}}$  = 2240 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{max}}$  = 990 et 960 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{max}}$  = 770 cm<sup>-1</sup>. SM 137 (20) M<sup>+</sup>, 122 (15), 94 (30), 56 (100).

#### Réduction des alcools $\beta$ -alléniques 3

A 20 ml d'une solution d'LiAlH<sub>4</sub> = 1 M dans le dioxane on ajoute 0,01 mole d'alcool  $\beta$ -allénique **3** en solution dans 10 ml de dioxane. Le mélange réactionnel est porté à 120°C pendant 5 à 20 h, débarrassé de son solvant, mis en solution dans l'éther puis hydrolysé dans un bain d'eau glacée avec de l'eau distillée. Après les traitements habituels, les constituants du brut sont isolés par CPV sur colonne B à 180°C. *Diméthyl-3,3 hexène-4 ol-2* (**9d**). Les deux isomères géométriques ont été isolés par CPV, débit 125 ml/min. *Isomère E* temps de rétention 12 min, rdt = 80%. RMN apres complexation de 60 mg de produit par 60 mg d'Eur(FOD),  $\delta$  = 1,5 et 1,65 2s (6H), 1,85 d (3H) J = 5 Hz, 2,00 d (3H), J = 6,5 Hz, 4,9 q (1H), 5,77 d q (1H), 6,12 d (1H) J = 16 Hz. IR  $\delta_{\text{max}}$  = 975 cm<sup>-1</sup>. SM 128 (5) M<sup>+</sup>, 84 (40), 70 (30), 28 (100). *Isomère Z* temps de rétention 17 min, rdt = 5%. RMN  $\delta$  = 1,10 d (3H) J = 6,5 Hz, 1,12 2s (6H), 1,77 d (3H) J = 6 Hz, 5,4 m (2H). IR  $\delta_{\text{max}}$  = 720 cm<sup>-1</sup>. SM identique à celui de l'isomère E. *Diméthyl-3,3 hexène-5 ol-2* (**8d**). Débit 125 ml/min, temps de rétention 15 min, rdt = 15%. RMN  $\delta$  = 0,82-0,84 2s (6H), 1,1 d (3H) J = 6,5 Hz, 2,05 d (2H) J = 7 Hz, 3,5 q (1H), 5,1 m (2H), 5,6 m (1H). SM 128 (10) M<sup>+</sup>, 83 (70), 42 (100). IR  $\nu_{\text{max}}$  = 3080,  $\nu_{\text{max}}$  = 1640,  $\delta_{\text{max}}$  = 920 cm<sup>-1</sup>. *Deuténo-4 méthyl-3 pentène-3 ol-1* (**9a**, D-4). Débit 60 ml/min, temps de rétention 28 min, rdt = 72%. RMN  $\delta$  = 1,6 s (3H), 1,68 t (3H) J = 1,3 Hz, 2,3 t (2H) J = 7 Hz, 3,55 t (2H). IR  $\nu_{\text{max}}$  = 2225 cm<sup>-1</sup>. SM 101 (40) M<sup>+</sup>, 71 (60), 70 (50), 68 (80), 42 (100). *Deuténo-4 méthyl-3 pentène-4 ol-1* (**8a**, D-4). Débit 60 ml/min, temps de rétention 23 min, rdt = 28%. RMN  $\delta$  = 1 d (3H) J = 7 Hz, 1,52 q (2H) J = 7 Hz, 2,3 sext (1H), 3,6 t (2H), 5 m (2H). SM 101 (15) M<sup>+</sup>, 70 (60), 57 (100), 42 (50). IR  $\nu_{\text{max}}$  = 2220 cm<sup>-1</sup>.

#### Préparation et réduction des hydrocarbures alléniques

Le cyclohexylidène-1 propène préparé par action du diméthyl-

<sup>10</sup>Cette attribution a été postérieurement vérifiée par le spectre RMN du composé deutéré en 3 et 6 obtenu dans des conditions voisines.<sup>16</sup>

cuprate de Li sur l'acétate d'éthynyl-cyclohexanol selon Crabbe<sup>10</sup> et purifié sur colonne de silice (éluant éther de pétrole), a été traité sur colonne de silice (éluant éther de pétrole), a été traité sans résultat par LiAlH<sub>4</sub> et LiAlH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans les conditions de réduction des alcools α alléniques 1. Le diméthyl-3,4 heptadiène-2,4,5 a été préparé par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur le chloro 5 diméthyl-3,4 éne-3 hexyne-1 selon<sup>11</sup> et purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant éther de pétrole), il a été traité par AlLiH<sub>4</sub> dans les conditions de réduction des alcools vinyl-alléniques 2.

Du produit brut, on isole par CPV sur colonne A, 110°, 70 ml/min, 2 diènes majeures (le vinylallène est récupéré pour 50%) le diméthyl-3,4 heptadiène-2,4 temps de rétention 22 mn, rdt = 38%. IR ν<sub>max</sub> = 1625 cm<sup>-1</sup>, UV λ<sub>max</sub> = 230 nm (ε 16,500). RMN δ : 1.1 (3H), 1.65 d (3H) J = 6.5 Hz, 1.70 s (6H), 2.15 t (2H), 5.45 m (2H). SM : 124 (15) M<sup>+</sup>, 109 (25), 67 (20), 55 (30), 28 (100). Le diméthyl-3,4 heptadiène-2,5 (E) temps de rétention 11 mn, rdt = 12%. IR ν<sub>max</sub> = 1670 cm<sup>-1</sup>, δ<sub>max</sub> = 970 cm<sup>-1</sup>. RMN δ : 1.02 d (3H) J = 6.5 Hz, 1.5 s (3H), 1.65 d (6H) J = 6 Hz, 2.65 m (1H), 5.35 m (3H). SM : 124 (10) M<sup>+</sup>, 123 (20), 109 (30), 82 (25), 68 (40), 55 (30), 28 (100).

L'analyse élémentaire des produits de réduction était satisfaisante.

Remerciements — Les auteurs remercient le Professeur Vessiere et

le Docteur Garry (Université de Clermont Ferrand) qui leur ont fourni un échantillon de 3d.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>E. F. Magoon et L. H. Slaugh *Tetrahedron* 23, 4509 (1967).  
<sup>2</sup>R. A. Raphael et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* 3185 (1950).  
<sup>3</sup>W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4898 (1970).  
<sup>4</sup>F. Bohlmann, R. Enkelmann et W. Plettner, *Chem. Ber.* 97, 2118 (1964).  
<sup>5</sup>M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* 2331 (1973).  
<sup>6</sup>H. C. Brown et C. J. Shual, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1079 (1964).  
<sup>7</sup>A. Claesson et C. Bogentoft, *Acta Chem. Scand.* 26, 2540 (1972).  
<sup>8</sup>B. B. Molloy et K. L. Hauser, *Chem. Comm.* 1017 (1968).  
<sup>9</sup>F. Snyder, *J. Org. Chem.* 32, 3531 (1967).  
<sup>10</sup>P. D. Landor, S. R. Landor et E. S. Pepper, *J. Chem. Soc. C* 186 (1967), <sup>11</sup>J. S. Cowie, P. D. Landor et S. R. Landor, *Chem. Comm.* 541 (1969).  
<sup>12</sup>J. Gore et R. Baudouy, *Tetrahedron Letters* 3361 (1973).  
<sup>13</sup>S. R. Landor, E. S. Pepper et J. P. Regan, *J. Chem. Soc. C* 189 (1967).  
<sup>14</sup>K. C. Brannock, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3374 (1959), <sup>15</sup>R. P. Garry, *Thèse Clermont* n° 178, p. 159 (1973).  
<sup>16</sup>P. Rona et P. Crabbe, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3289 (1969).  
<sup>17</sup>J. P. Dukere, M. I. Roumestant et J. Gore (a) *Tetrahedron Letters* 4465 (1972), (b) *Bull. Soc. chim.*, 1119 (1974).  
<sup>18</sup>R. Baudouy et J. Gore, Travaux à paraître.