

PREPARATION D'ALCOOLS α -ALLENIQUES

par Jacques GORE et Marie-Louise ROUMESTANT

Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Lyon
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69 - VILLEURBANNE (France)
(Received in France 5 February 1970; received in UK for publication 24 February 1970)

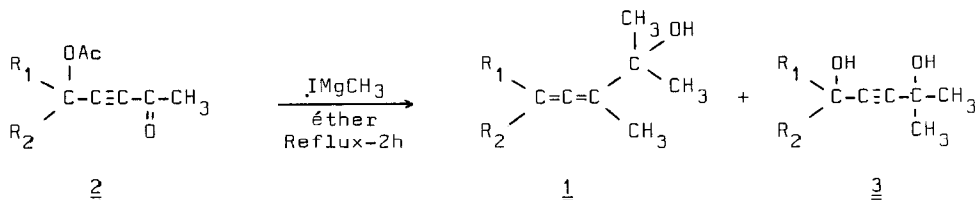
La littérature ne contient que peu de données relatives à la préparation des alcools α -alléniques par transformation de dérivés acétyléniques convenablement substitués (1). La réaction des organomagnésiens sur les dérivés monohalogénés du butynediol-1,4 conduit, avec des rendements divers, à quelques uns de ces composés (2), la méthode apparaissant limitée par la difficulté d'obtention des dérivés halogénés des autres alcools propargyliques, notamment tertiaires.

Très récemment, LANDOR et Coll. ont publié une synthèse élégante et apparemment assez générale de ces composés en traitant par LiAlH_4 les éthers tétrahydropyraniliques d'alcools α -acétyléniques (3).

Nous voudrions reporter une autre préparation de ces alcools α -alléniques qui constitue une extension de nos précédents travaux (4) sur l'obtention d'hydrocarbures alléniques par réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur les acétates d'alcools tertiaires α -acétyléniques.

Deux types d'alcools α -alléniques ont été obtenus :

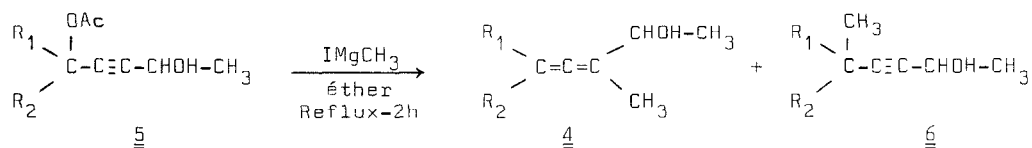
- des alcools tertiaires 1 par réaction de 2,2 équivalents de IMgCH_3 sur des cétones α -acétyléniques γ -acétoxylées 2. La présence de 30 à 50% de diol acétylénique 3 est souvent observée mais les deux produits sont aisément séparés par chromatographie sur plaque ou sur colonne.



(le rendement global est pratiquement quantitatif).

- des alcools secondaires 4 par réaction de 1,1 équivalent de IMgCH_3 sur des alcools α -acétyléniques γ -acétoxylés 5. L'alcool allénique 4 est parfois contaminé par 20 à 30% de son isomère acétylénique 6. Dans ce cas, les deux

produits ne sont pas séparables et le dosage est effectué sur le spectre RMN du mélange.



(le rendement global est, là encore, pratiquement quantitatif).

Les compositions en fonction de R_1 et R_2 des divers mélanges obtenus sont rassemblées dans le tableau 1. Les variations observées entre les quatre séries semblent assez difficilement explicables ; elles sont d'ailleurs quelque peu variables d'un essai à un autre et paraissent sensibles à des petites modifications du mode expérimental.

TABLEAU 1

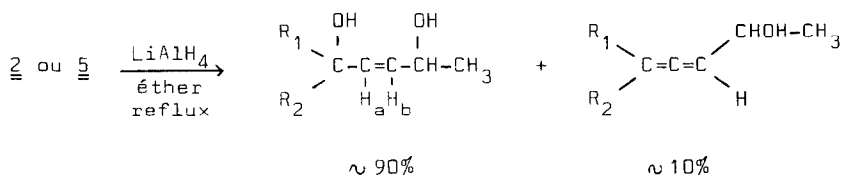
	$R_1=R_2=\text{CH}_3$	$R_1 = \text{CH}_3$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$	$R_1, R_2 =$ $-(\text{CH}_2)_5-$ (cyclohexyl)	$R_1, R_2 =$ $-(\text{CH}_2)_4-$ (cyclopentyl)
$\underline{\underline{2}} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \underline{\underline{1}} \\ + \\ \underline{\underline{3}} \end{array} \right.$	50% 50%	52% 48%	100%	65% 35%
$\underline{\underline{5}} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \underline{\underline{4}} \\ + \\ \underline{\underline{6}} \end{array} \right.$	100%	100%	72% 28%	67% 33%

Les pourcentages de la réaction $\underline{\underline{2}} \longrightarrow \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{3}}$ sont basés sur des quantités de produits récupérés en CCM préparative et ceux de la réaction $\underline{\underline{5}} \longrightarrow \underline{\underline{4}} + \underline{\underline{6}}$ sur les intégrations des spectres RMN des divers mélanges.

Les alcools α -alléniques obtenus, tant secondaires que tertiaires, montrent dans l'ensemble une tendance marquée à la polymérisation. Ils se distillent assez mal et doivent être conservés à basse température à l'exception de $\underline{\underline{4}}$, lorsque $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$.

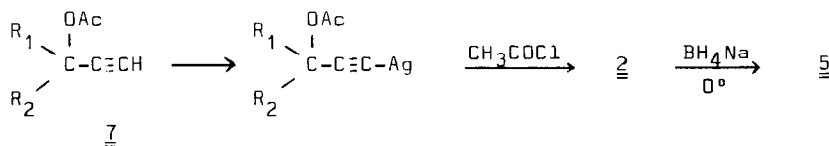
Lorsque le groupement acétate est porté par un carbone primaire (2 ou 5 avec $R_1 = R_2 = H$) ou secondaire (2 ou 5 avec $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$), la réaction des organomagnésiens ne conduit pas aux alcools alléniques 1 ou 4 : le seul produit isolé est alors le diol acétylénique 3.

Enfin, le groupement acétate n'est que difficilement déplacé par $LiAlH_4$: ce réactif, tant à partir de 2 que de 5, conduit surtout au diol éthylnique cis ($J_{HaHb} \sim 2,8$ cps).



Préparation de 2 et 5

Les composés de départ 2 et 5 sont préparés avec d'excellents rendements à partir des acétates d'alcools propargyliques 7 suivant le schéma :



La réaction du chlorure d'acétyle sur le "sel d'argent" (stable) de 7 s'effectue dans le chlorure de méthylène à température ambiante. Elle permet d'isoler la cétone acétylénique 2 avec des rendements de 80 - 85% en produit distillé.

La réduction spécifique de 2 en 5 s'effectue à 0° dans un mélange eau - méthanol ; à plus haute température, la fonction acétate est, elle aussi, réduite et le diol acétylénique 3 est obtenu avec des rendements quantitatifs.

(tous les produits décrits dans cette note ont été identifiés par leurs constantes physiques et leurs spectres de masse, infra-rouge et de RMN. Les composés nouveaux ont donné des résultats satisfaisants en analyse centésimale).

REFERENCES

- 1 - Certains alcools α -alléniques sont accessibles par réduction des cétones correspondantes (M. BERTRAND et J. LEGRAS , Bull. Soc. Chim. 1534 (1968)) ou à partir d'adduits dibromocarbène-alcools α -éthyléniques (M. BERTRAND et R. MAURIN , Bull. Soc. Chim. 2779 (1967)).
- 2 - a) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY
Bull. Soc. Chim. 189, (1967).
b) S. GELIN, R. GELIN et M. ALBRAND
C.R. Acad. Sci. 267, 1183, (1967).
- 3 - J.S. COWIE, P.D. LANDOR et S.R. LANDOR
Chem. Comm. 541, (1969).
- 4 - J. GORE et M.L. ROUMESTANT
Tetrahedron Letters , sous presse.