

STEREOCHIMIE DE LA REDUCTION DES ENE-2 YNE-4 OLS-1
EN ALCOOLS β ALLENIQUES

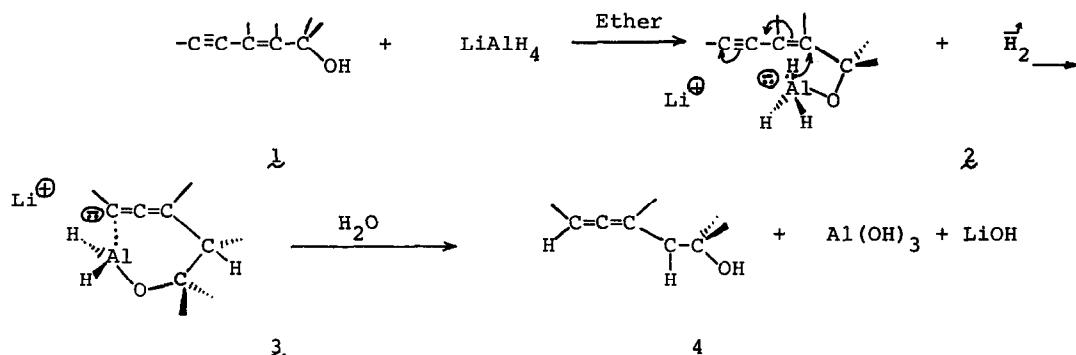
par M. Santelli et M. Bertrand

Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 109

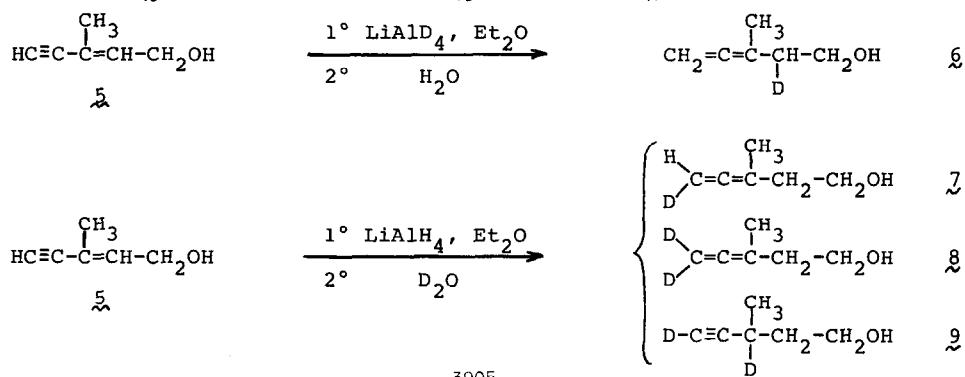
Faculté des Sciences, Place Victor Hugo,
13 - Marseille (3^e) - France .

(Received in France 17 August 1970; received in UK for publication 27 August 1970)

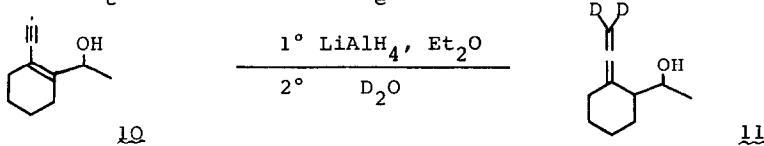
On sait depuis les travaux de BATES, JONES et WHITING que les énynols du type λ sont réduits par LiAlH₄ en alcools β alléniques λ (1). L'utilisation de composés deutériés a ultérieurement permis de préciser le mécanisme de cette réaction qui peut se schématiser ainsi (2) .



En accord avec ce mécanisme la réduction de l'alcool λ par LiAlD₄ , conduit après hydrolyse à l'alcool deutérié δ (3) , tandis que l'hydrolyse par D₂O du produit de réduction de l'alcool λ au moyen de LiAlH₄ permet d'isoler, outre l'alcool λ (40%) , les alcools γ (40%) et δ (20%) .



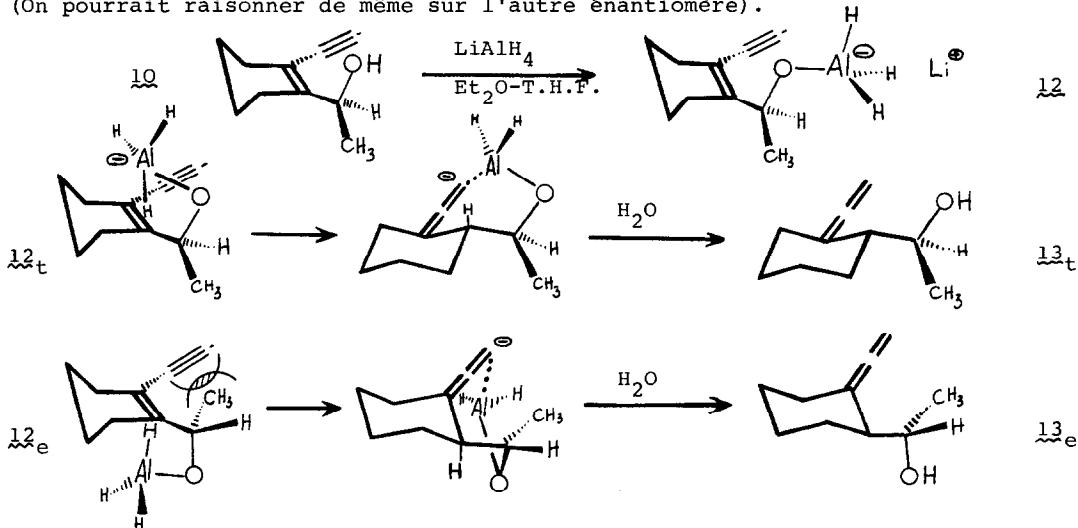
La présence inattendue des alcools $\underline{\underline{\alpha}}$ et $\underline{\underline{\beta}}$ est certainement due à la forte basicité du milieu lors du traitement à l'eau lourde (on n'en utilise que 5 fois la quantité stoechiométrique) (5). Par contre la réduction de l'alcool $\underline{\underline{10}}$ par LiAlH_4 suivie d'hydrolyse avec D_2O donne uniquement deux alcools diastéréoisomères $\underline{\underline{11}}_t$ (thréo 63%) et $\underline{\underline{11}}_e$ (érythro 37%) (6).



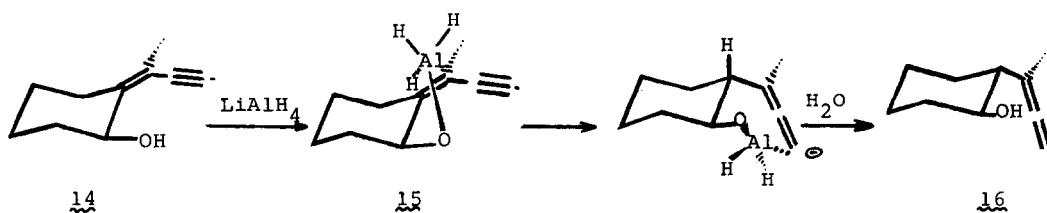
Le mécanisme réactionnel précédemment évoqué laisse prévoir une addition de l'ion hydrure en cis par rapport au groupement hydroxyle, et permet d'envisager d'intéressantes applications en série cyclanique.

On constate par exemple, que la réduction de l'alcool $\underline{\underline{10}}$ donne deux alcools diastéréoisomères séparables $\underline{\underline{13}}_t$ (thréo 63%) et $\underline{\underline{13}}_e$ (érythro 37%) (7). En effet, l'alcoolate complexe $\underline{\underline{12}}$ peut évoluer par les deux états de transition $\underline{\underline{12}}_t$ et $\underline{\underline{12}}_e$ et dans l'état de transition $\underline{\underline{12}}_e$ les groupements éthyne et méthyle sont éclipsés d'où il en résulte une interaction qui n'apparaît pas dans l'état de transition $\underline{\underline{12}}_t$. Ce dernier a donc une énergie moindre et conduit au dérivé $\underline{\underline{13}}_t$ dont l'expérience montre qu'il est le produit prépondérant.

(On pourrait raisonner de même sur l'autre énantiomère).

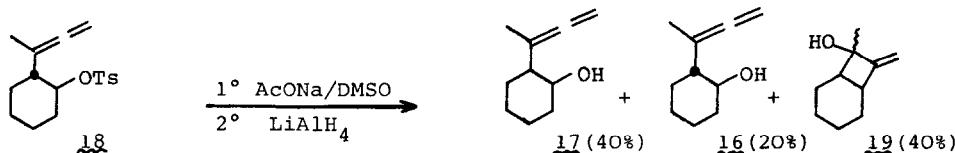


Mais le résultat le plus frappant est obtenu par réduction de l'alcool $\underline{\underline{14}}$ qui fournit un produit unique dont la structure est celle de l'alcool $\underline{\underline{16}}$. En accord avec l'évolution de l'alcoolate complexe $\underline{\underline{15}}$ telle qu'elle découle du mécanisme proposé, cet alcool devrait avoir la stéréochimie trans et le groupement $-\text{OH}$ devrait être équatorial.

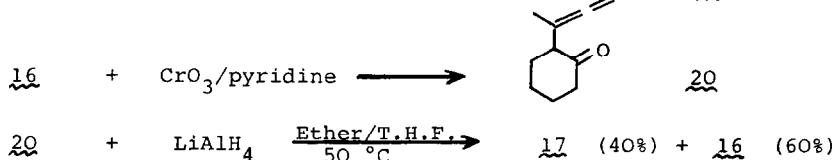


L'unicité de cet alcool et sa stéréochimie ont été établies par comparaison avec l'isomère cis 17 qui peut être préparé par deux voies :

a) soit par action de l'acétate de sodium sur le tosylate de l'alcool trans 18 suivie d'une réduction des acétates formés, (on obtient également l'alcool 16 et un méthylènecyclobutanol 19 provenant de la participation homoallénylique (8) .



b) soit par réduction à l'aide de LiAlH₄ de la cétone allénique 20 obtenue quantitativement par oxydation selon SARETT de l'alcool 16 (9)



Les alcools de réduction 16 et 17 sont séparables soit par distillation sur une colonne à bande tournante, soit par C.P.P.V. (Carbowax 20 M). Le spectre I.R. du premier alcool élué présente une bande à 975 cm^{-1} attribuable à la vibration de valence ν (C-OH) axiale (10). En R.M.N., le déplacement chimique du proton -CHOH- est de 3,98 ppm (largeur à mi-hauteur : 7 Hz). Ces données sont comparables à celles du tertiobutyl-4 cyclohexanol cis et sur cette base, la structure 17 peut être attribuée à cet alcool.(11).

Dans le spectre I.R. du second alcool élué, on note une bande à 1065 cm^{-1} (ν (C-OH) équatorial) (10), tandis qu'en R.M.N. le déplacement chimique du proton -CHOH- est de 3,40 ppm, (largeur à mi-hauteur 18 Hz). Par analogie avec le cas du tertiobutyl-4 cyclohexanol trans (11) ces données sont compatibles avec la stéréochimie 16 proposée pour cet alcool.

La stéréospécificité remarquable de la réduction de l'éynol 14 en alcool β allénique trans 16 mérite d'être soulignée : ni l'analyse chromatographique, ni les méthodes physiques (R.M.N., I.R.) ne permettent de déceler la présence de l'isomère cis 17 dans le produit de réduction .

BIBLIOGRAPHIE :

- 1 E.B. Bates, E.R.H. Jones et M.C. Whiting, J.Chem.Soc., p1854 , (1954) .
- 2 F. Bohlmann,R. Enkelmann et W. Plettner, Ber., 97, 2118, (1964)
S.R. Landor et al. , J.Chem.Soc.,p189, (1967)
R.J.D.Evans,S.R. Landor et J.P. Regan, Chem.Commun.,p.397, (1965)
- 3 On note en particulier dans le spectre de R.M.N. de δ : Un doublet à 3,6 ppm ($J = 6$ Hz) attribuable au méthylène $-\text{CHD}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Les pics de ce doublet sont des triplets mal résolus ($J = 0,75$ Hz). L'intensité intégrée du signal de CHD est bien égale à 1 .
- 4 Les alcools α et β sont séparés de l'alcool γ par C.P.P.V. (colonne carbowax 20 M). On observe dans le spectre de R.M.N. du mélange $\alpha + \beta$ un quintuplet à 4,6 ppm (intégration 0,5) dû au proton allénique de α . D'autre part les pics du triplet à 2,15 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) et du singulet à 1,71 ppm ($-\text{CH}_3$) sont très élargis (4 Hz à mi-hauteur). L'alcool γ présente en I.R. une forte bande à 2600 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$). Dans le spectre de R.M.N., on note un triplet mal résolu à 1,21 ppm ($J = 0,75$ Hz) attribuable au groupement méthyle couplé avec le deutérium.
- 5 Un essai d'hydrolyse par l'eau ordinaire en quantité limitée des produits de réduction de l'alcool β conduit à un mélange d'alcool β allénique et d'alcool γ acétylénique.
- 6 On note dans les spectres de R.M.N. des dérivés $^{11}\text{B}_t$ et $^{11}\text{B}_e$, l'absence de signal à 4,68 ppm attribuable aux protons alléniques. Ces spectres sont par ailleurs identiques à ceux des composés $^{20}\text{D}_t$ et $^{20}\text{D}_e$ respectivement.
- 7 L'alcool $^{13}\text{C}_t$ est moins associé intermoléculairement que $^{13}\text{C}_e$: en effet en I.R. le rapport des surfaces de la bande à 3600 cm^{-1} (attribuable à $\nu(\text{OH})$) associé avec un système π)d'une part, et des bandes à 3628 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$ libre) et 3480 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$ associé) d'autre part, est plus grand pour $^{13}\text{C}_t$ que pour $^{13}\text{C}_e$. D'autre part $^{13}\text{C}_t$ est le premier élué en C.P.V. sur une colonne polaire (Carbowax 20 M) . En R.M.N., la constante de couplage entre les deux protons portés par les carbones asymétriques est plus grande dans $^{13}\text{C}_t$ ($J = 7$ Hz) que dans $^{13}\text{C}_e$ ($J = 5,4$ Hz). Ces résultats semblent compatibles avec l'attribution des structures.
- 8 M. Santelli et M. Bertrand, Tetrahedron Letters, p.3699, (1969)
- 9 G.I. Poos, G.E. Arth, R.E. Beyler, L.H. Sarett, J.Amer.Chem.Soc., 75, 422, (1953)
- 10 E.L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds"McGraw-Hill Ed. 1962,p.217
- 11 J.I. Musher, J.Am.Chem.Soc., 83, 1146, (1961)