

## REDUCTIONS PAR LE ZINC EN PRESENCE D'ACIDES—III

### REDUCTION DES ALCOOLS, ETHERS, ACETATES ET HALOGENURES ALLYLIQUES EN OLEFINES

I. ELPHIMOFF-FELKIN\* et P. SARDA

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Received in France 7 July 1976; Received in the UK for publication 16 August 1976)

**Résumé**—La réduction de ces composés par le zinc et HCl dans l'éther fournit des oléfines avec de très bons rendements. Le mécanisme de ces réductions est discuté.

**Abstract**—The reduction of the title compounds by zinc and HCl in ether leads to olefins with good yields. The mechanism of these reductions is discussed.

Il est bien connu que les alcools allyliques ou leurs dérivés peuvent être réduits en oléfines par  $\text{LiAlH}_4$  dans le THF ou le DME,<sup>1,2</sup> ou dans l'éther en présence de  $\text{AlCl}_3$ ,<sup>3</sup> par les organomagnésiens réducteurs en présence de complexes de nickel<sup>4</sup> et par les métaux dissous dans l'ammoniac ou les amines.<sup>5,6</sup> Ces réductions sont souvent accompagnées de migration de la double liaison<sup>1</sup> et l'oléfine la plus abondante formée dans ces conditions est souvent l'oléfine thermodynamiquement la plus stable.

sélective: en effet, les alcools saturés comme le phényl-2 cyclohexanol, les esters  $\alpha,\beta$ -éthyléniques comme le cinnamate de méthyle, les acétates cyclopropaniques,<sup>7</sup> les alcools acétyléniques comme l'éthynyl-1 cyclohexanol ne sont pas réduits par le zinc et l'éther chlorhydrique dans nos conditions (cf. cependant<sup>8</sup>).

Le Tableau 1 montre que les mélanges d'oléfines obtenus ne sont pas des mélanges thermodynamiques, l'oléfine la plus abondante est dans tous les cas l'oléfine la

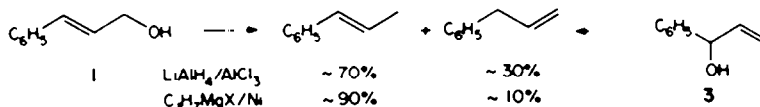


Schéma 1

Au cours de l'étude du mécanisme de la réduction des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques en cétones saturées par le zinc et l'acide chlorhydrique<sup>9,10</sup> nous avons constaté, tout comme de nombreux auteurs, la formation de mono-oléfines parmi les sous-produits de la réaction. Nous avons remarqué de plus, qu'il se formait soit des alcools, soit des éthers, soit enfin des acétates allyliques, suivant que l'on effectuait la réaction en présence d'eau, de méthanol ou d'anhydride acétique dans l'éther anhydre.<sup>11</sup>

Les proportions relatives de mono-oléfines et de composés allyliques étaient variables et dépendaient de la quantité d'acide chlorhydrique employée. Nous avons supposé que ces résultats étaient dus à ce que les composés allyliques formés initialement étaient eux-mêmes réduits par un excès de réactif.

Nous avons pu montrer que tel était effectivement le cas et, en généralisant cette observation, nous avons pu mettre au point une méthode de réduction des alcools allyliques et de leurs dérivés en oléfines au moyen du zinc et de l'éther chlorhydrique.<sup>12</sup> Nous avons ensuite étendu cette méthode aux halogénures allyliques. Les réductions se font avec de très bons rendements et conduisent à des mélanges d'oléfines où prédominent très largement les isomères thermodynamiquement les moins stables.

#### RESULTATS ET DISCUSSION

Les Tableaux 1-3 montrent que toutes les réductions se font avec de bons et parfois d'excellents rendements. Il s'agit là d'une méthode de réduction commode et très

moins stable. D'autre part, on voit que la composition du mélange est indépendante de la structure de l'isomère de départ et du groupe partant (par exemple: 1 ou 2, 1 ou 3, 7 ou 9), ce qui implique la formation d'un intermédiaire commun, ou d'un même mélange d'intermédiaires, à partir de chacun des isomères.

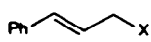
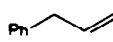
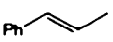
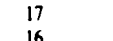

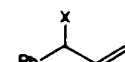
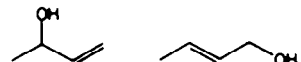
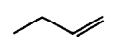
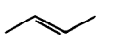

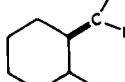
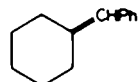
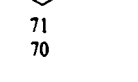
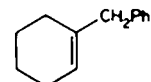
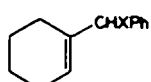
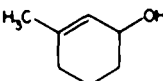
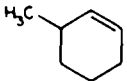
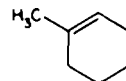
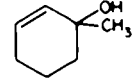
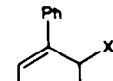
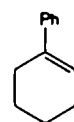

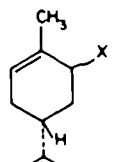
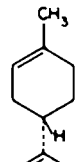

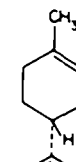

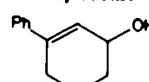
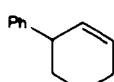
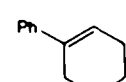
Nous avons confirmé qu'il ne s'agit pas tout simplement d'une équilibration préalable du composé allylique en milieu acide. En effet, ces composés sont demeurés inchangés dans l'éther chlorhydrique à froid en absence de zinc, sauf les alcools 11 et 12 qui donnent des diènes.

**Nature de l'intermédiaire.** Dès le début de cette étude notre attention a été attirée par la similitude qui existe entre la composition des mélanges issus de la réduction des couples d'alcools 1-3 et 5-6 et la composition des mélanges issus de la protolyse des organomagnésiens ou des organozinciques allyliques de même structure carbonée. Ces mélanges sont également constitués par les oléfines les moins stables.<sup>11</sup>

Le Schéma 2 permet de comparer les mélanges obtenus par protolyse du bromure de buténymagnésium et du zincique correspondant<sup>12-14</sup> aux mélanges issus des alcools 5 et 6 et de constater que la ressemblance est frappante.

Il est bien établi que les halogénures organométalliques qui figurent dans le Schéma 2 existent sous deux formes, primaire et secondaire, en équilibre rapide et que la forme primaire domine largement à l'équilibre.<sup>15</sup> Pour

Tableau 1. Réduction des alcools, éthers et acétates allyliques par le zinc et l'éther chlorhydrique à  $-20^{\circ}$ 

Composé réduit	% relatif des oléfines formées			Rendement (%)
 1 X = OH 2 X = OCH <sub>3</sub>	 80  81	 17  3		78 90
 3 X = OH 4 X = OCH <sub>3</sub>	80 80	17 17	3 3	82 84
 5 et 6	 80  14  6	non déterminé		
 7 X = OH 8 X = OCH <sub>3</sub>	 71  70	 29+ 30		95 94
 9 X = OH 10 X = OCH <sub>3</sub>	68 73		32 27	88 98
 11 racémique ou opt. actif	 97 97 inactif	+	 3 3	73
 12	96		4	72
 13 X = OAc	 50  50			85
 14 X = OH 15 X = OAc (cis + trans) opt. actifs	 50  50	+	 50  50	73 50
 16	 95	+	 5	52

\* Nous avons confirmé (voir Partie Expérimentale) que les proportions du mélange à l'équilibre sont inverses.<sup>10</sup>

expliquer le fait que la protonation de ces mélanges conduit surtout au butène-1 on admet que celui-ci se forme surtout avec migration de la double liaison par un mécanisme du type SE<sub>i</sub> à partir de l'isomère le plus abondant.<sup>12,15</sup>

Bien que l'examen du Schéma 2 suggère d'emblée que la réduction des alcools allyliques 5 et 6 se fait par un intermédiaire du même type qu'un organométallique allylique, plusieurs objections pourraient être soulevées contre ce point de vue, et notamment le fait que les

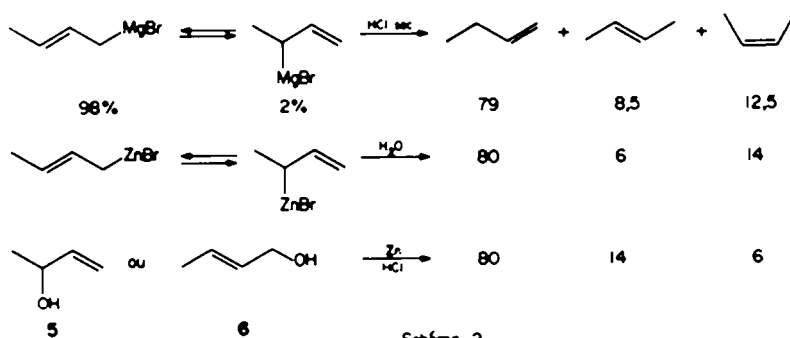


Schéma 2

organozinciques allyliques ne se font pas ou mal à partir des halogénures correspondants dans l'éther éthylique,<sup>14</sup> alors que, dans nos conditions, même la réduction des alcools est très rapide. A ce propos, il nous a paru intéressant de déterminer si les halogénures allyliques étaient également réductibles dans nos conditions.

L'expérience a montré que la réduction du chlorure de cinnamyle se faisait bien, mais que le mélange obtenu était différent de celui provenant de l'alcool cinnamique. Nous avons alors cherché à mettre en évidence l'influence éventuelle d'autres substituants sur le résultat de la réduction. Les résultats obtenus pour les composés de formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{X}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHXCH}=\text{CH}_2$  figurent dans le Tableau 2.

Le Tableau 2 confirme qu'il n'y a pas de différence entre les mélanges issus de la réduction d'un même couple d'isomères, quelle que soit la nature de X. On voit également qu'il n'y a pas de différence entre les réductions où X est soit OH soit  $\text{OCH}_3$  (exemples 1, 2, 3 et 4). Cependant, la proportion d'allylbenzène passe de 80 à 90% lorsqu'on remplace OH par OAc et à plus de 95% pour  $\text{X} = \text{Cl}$  ou Br. En d'autres termes, la proportion d'oléfine terminale augmente avec la force de l'acide XH correspondant à l'anion éliminé X. L'influence exercée par la nature de l'anion sur le résultat final de la réduction indique que cet anion n'est pas préalablement dissocié mais reste au voisinage immédiat de la molécule pendant la durée de la réduction.

**Séréochimie de la réduction.** On pouvait supposer que l'intermédiaire formé, tout en étant un organométallique,

possède une structure  $\pi$ -allylique;<sup>15</sup> il s'agirait alors d'un intermédiaire symétrique unique plutôt que d'un mélange d'organozinciques isomères en équilibre. D'ailleurs, la structure  $\pi$ -allylique avait déjà été proposée, puis rejetée, pour les organomagnésiens allyliques.<sup>12</sup> Dans cette hypothèse, la réduction de deux alcools allyliques stéréoisomères devrait conduire à deux complexes  $\pi$ -allyliques également stéréoisomères et qui ne fourniraient donc pas nécessairement le même mélange d'oléfines.<sup>17</sup>

Notre choix s'est d'abord porté sur deux alcools stéroïdes à savoir les 3 $\alpha$  et 3 $\beta$  cholestène-4 ols. Il avait été montré que lors de la réduction de ces alcools par le mélange  $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ , les mélanges d'oléfines issus des deux épimères étaient différents.<sup>18</sup> Dans notre cas, les mélanges d'oléfines issus des deux épimères étaient les mêmes, ce qui est dû au fait que l'éther chlorhydrique épimérise rapidement ces alcools même à froid. Nous avons alors synthétisé les trois alcools 21, 22 et 23, et nous avons constaté qu'ils sont stables dans l'éther chlorhydrique.





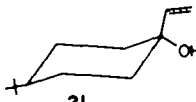

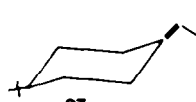
Le Tableau 3 permet de comparer les résultats obtenus lors de la réduction de ces trois alcools.

On voit que les mélanges d'oléfines obtenus à partir de chacun de ces alcools, et en particulier le pourcentage relatif des oléfines 24 et 25, bien que très voisins ne sont pas identiques. Les différences observées ne sont pas assez importantes pour montrer avec certitude l'existence d'un intermédiaire  $\pi$ -allylique. Elles pourraient être dues plus simplement au fait que l'adsorption de chacun des

Tableau 2. Réduction des composés de formule  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHX}-\text{CH}=\text{CH}_2$  par le zinc et HCl dans l'éther

Composé réduit		$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Rendement (%)
$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1	80	17	3	78
$\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$	3	80	17	3	82
$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	2	81	16	3	90
$\text{Ph}-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	4	80	17	3	84
$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OAc}$	17	91	7	2	84
$\text{Ph}-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}=\text{CH}_2$	18	92	~7	≤1	78
$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	19	96	~3	≤1	78
$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$	20	97	~2	~1	85

Tableau 3. Réduction des alcools 21, 22 et 23 par le zinc et HCl dans l'éther à  $-20^\circ$ 

Alcool réduit	% relatif des oléfines formées <sup>†</sup>				rapports	Rdt (%)
 24	 25	 26	 27	24:25		
 21	40	34	22	4	1.17	85
 22	43	24	25	8	1.77	80
 23	46	30	16	8	1.5	76

<sup>†</sup> L'oléfine 27 formée en petite quantité, proviendrait soit de l'isomérisation ultérieure des autres isomères, soit de la réduction du diène susceptible de se former à partir des alcools en milieu acide au moment de la réduction. La réduction de diènes en mono-oléfines a déjà été observée dans notre laboratoire.<sup>19</sup>

alcools 21 et 22 se fait mieux par une face que par l'autre, et que la face préférée n'est pas la même pour les deux alcools. Il en résulterait de légères différences dans la protonation des intermédiaires organozinciques formés.

**Influence de l'acide, du solvant et du métal.** La nature du solvant (éther ou THF) et de l'acide influe sur les proportions relatives des oléfines formées lors de la protolyse des organomagnésiens, elle influe peu lors de la protolyse des organozinciques allyliques.<sup>14,16</sup> Nous avons constaté que la réduction de l'alcool cinnamique, par notre méthode, dans le THF, fournit un mélange d'oléfines identique à celui obtenu dans l'éther. La réduction du même alcool n'a pas eu lieu dans l'acide acétique<sup>20</sup> ni dans un mélange de trifluorure de bore et de méthanol. La réduction se fait aisément dans l'acide acétique comme solvant en présence de la quantité théorique de HCl. Dans ce cas également le mélange d'oléfines est identique à celui obtenu dans l'éther. Il est assez remarquable que l'emploi de deux solvants aussi différents que l'éther et l'acide acétique ne modifie en rien le résultat de la réduction. On peut penser que la raison de ce fait tient à ce qu'il se forme un intermédiaire non solvato qui reste lié à la surface métallique.

Nous avons également essayé de réduire l'alcool

cinnamique, ainsi que l'acéte et le chlorure de cinnamyle, par le magnésium métallique en présence de HCl dans l'éther ou le THF. L'alcool et l'acétate sont restés pratiquement inchangés, par contre le chlorure a été réduit en oléfines avec un bon rendement (84%). Les proportions relatives des oléfines obtenues à partir du chlorure de cinnamyle et du magnésium, tout comme celles obtenues à partir du chlorure de cinnamyle magnésium, varient avec le solvant et les conditions (voir Partie Experimentale). Le pouvoir réducteur du magnésium paraît dans notre cas inférieur à celui du zinc, et il serait intéressant de voir si le magnésium "activé" selon Riecke<sup>22a</sup> n'est pas supérieur au magnésium en tournures que nous avons employé.

**Mécanisme de réduction.** A la lumière des faits établis tant par nous mêmes que par d'autres auteurs, on peut envisager le mécanisme de la réduction de la manière suivante: en présence de l'acide chlorhydrique le composé allylique serait adsorbé puis protoné sur le zinc; la réduction peut ensuite être représentée d'une manière analogue à la formation des organomagnésiens, telle qu'elle a été formulée par Blomberg.<sup>21</sup>

Un tel mécanisme permet de tenir compte du rôle catalytique de l'acide chlorhydrique ainsi que de l'influ-

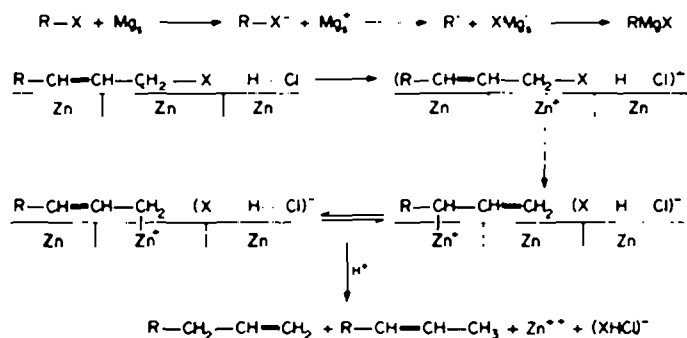


Schéma 3

ence exercée par la nature du groupement X, qui resterait au voisinage de la molécule sous forme d'anion complexe,<sup>22</sup> sur le résultat de la réduction.

La dissociation préalable des composés allyliques avec formation de carbocations, ou la formation de radicaux libres semblent peu probables dans notre cas étant donné, d'une part, que la réaction est faite en général dans un solvant peu ou pas dissociant et que, d'autre part, il a été montré<sup>21</sup> que la réduction de carbocations stables tels que l'ion tropylium, par le zinc et l'acide chlorhydrique aqueux se fait avec transfert d'un électron et conduit tout d'abord aux radicaux correspondants qui se dimérisent par la suite. Il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus lors de la réduction électrochimique des alcools allyliques<sup>24,9</sup> qui fournit les oléfines, résultant de la coupure de la liaison C—O, et les alcools de saturation. La formation d'alcool saturé est favorisée par la présence de donneurs de protons et peut être prédominante. Contrairement à ce qui est observé dans les réductions électrochimiques, où l'oléfine isolée est thermodynamiquement la plus stable, nous obtenons surtout l'oléfine la moins stable<sup>†</sup> et, bien que notre milieu contienne de l'acide chlorhydrique, nous n'observons pas la formation d'alcool de saturation, du moins en quantité notable.

Signalons enfin que la réduction du chlorure de cinnamyle par les sels de chrome(II), réduction qui se fait très vraisemblablement par l'intermédiaire d'un composé organométallique,<sup>24</sup> nous a fourni exclusivement l'allylbenzène.

#### CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis d'élaborer une nouvelle méthode, simple et rapide, permettant de réduire différents composés allyliques en oléfines avec de bons rendements. Les implications théoriques de ce travail rejoignent en partie celles du deuxième mémoire,<sup>9</sup> à savoir que le mécanisme de la réduction comporte vraisemblablement la formation d'un composé intermédiaire possédant une liaison carbone-zinc métallique.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR et RMN sont tous compatibles avec les structures proposées. Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés avec un polarimètre Perkin-Elmer 141. Toutes les réductions ont été répétées au moins deux fois. Les proportions relatives des oléfines (CPG) et les rendements (produits distillés) figurent dans les Tableaux 1-3.

##### Préparation des produits

Les alcools, éthers, acétates, chlorure et bromure allyliques sont, soit commerciaux, 1, 5 et 6, soit déjà décrits, 2,<sup>21</sup> 3,<sup>26</sup> 4,<sup>27</sup> 7,<sup>28</sup> 8, 9 et 10,<sup>29</sup> 11,<sup>30</sup> 12,<sup>31</sup> 13,<sup>32</sup> 14 et 15 optiquement actifs, 11<sup>34</sup> 16<sup>34</sup> 17 et 18,<sup>31</sup> 19,<sup>34</sup> 20,<sup>31</sup> 21 et 22.<sup>34</sup>

Par réduction de la méthyl-3 cyclohexène-2 one par LiAlH<sub>4</sub> en présence de (-) quinine selon le mode opératoire préconisé par Cervinka,<sup>33</sup> le méthyl-3 cyclohexène-2 ol 11 a été obtenu partiellement dédoublé:  $[\alpha]_D^{25} = +13.4^\circ$ .

Le t-butyl-4 cyclohexylidène éthanol 23 a été obtenu selon Lacey<sup>30</sup> par réduction par LiAlH<sub>4</sub> du t-butyl-4 cyclohexylidène acétate d'éthyle:  $E_D^{20} = 104-106^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1.4891$ ; RMN:  $\delta$  5.25 (t, 1 H), 4 (d, 2 H), 1.8 (m, 10 H), 0.85 (s, 9 H). Analyse (C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O): Calc: C, 79.06; H, 12.16; O, 8.77; Tr: C, 79.0; H, 12.27; O, 8.72%.

<sup>†</sup> Il a été suggéré par l'un des Rapporteurs (que nous remercions) que la prépondérance de la forme la moins stable pourrait être liée à la durée de vie du radical anion soit à l'interface (état adsorbé) soit dans la couche de diffusion (état non adsorbé).

##### Mode opératoire général de réduction des composés allyliques

Dans un ballon à deux tubulures muni d'un agitateur mécanique et sous atmosphère d'azote, on introduit 15 g de Zn amalgamé sec, 14.5 mmoles de composé allylique et 15 ml d'éther; le milieu réactionnel étant refroidi à -10°, -20° (alcool + carboglace), on ajoute goutte à goutte 30 mmoles d'HCl sec dans l'éther (3 à 4 M); après 90 min, on extrait à l'éther; la phase organique est lavée plusieurs fois avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, à l'eau, à l'eau saturée de NaCl et séchée sur MgSO<sub>4</sub>.

##### Essais d'isomérisation des alcools et éthers allyliques

A 1.8 mmole de chacun de ces composés dissous dans 2.5 ml d'éther on ajoute à -15° 3.5 mmoles d'HCl dans l'éther; après 2 h de contact à -15° et neutralisation du milieu réactionnel, l'analyse par CPG et les spectres IR et RMN indiquent que les composés 3, 7, 8, 9, 10, 14, 15, 21, 22 demeurent inchangés, alors que 11 et 12 se déshydratent en diènes.

Isomérisation du mélange de benzylidène cyclohexane et de cyclohexène-1-yl phénylméthane obtenu par réduction de l'alcool allylique 7. 70 mg du mélange d'oléfines (0.4 mmole) sont chauffés pendant 4 h à 100° dans 2 ml d'AcOH 0.2 M et 2 ml d'AcONa 0.1 M en présence de 34 mg d'acide paratoluène sulfonique;<sup>34</sup> après neutralisation du milieu, les proportions relatives des oléfines sont inversées par rapport à celles du mélange de départ: 20% de benzylidène cyclohexane et 80% de cyclohexène-1-yl phénylméthane.<sup>32,41</sup>

Réduction du chloro-3 phényl-1 propène 19 en présence de chlorure chromeux. La réduction de 1.52 g de chlorure 19 (10 mmoles) dissous dans 50 ml de THF par -45 mmoles de chlorure chromeux préparé selon Hanson<sup>34</sup> fournit uniquement de l'allyl benzène (0.9 g, Rdt. 70%).

Réduction du t-butyl-4 vinyl-1 cyclohexanol 21. La réduction de 2.68 g d'alcool 21 (ou de son isomère 22) conduit à un extrait brut renfermant les oléfines 24, 25, 26 et 27 (CPG: colonne de silicone OV 17 à 5% sur Célite); par distillation on recueille 2.1 g de ce mélange ( $E_D^{20} = 88-91^\circ$ ).

La stéréochimie du t-butyl-4 trans vinyl cyclohexane 24 et celle du t-butyl-4 cis vinyl cyclohexane 25 ont été déterminées d'après leurs spectres de RMN en <sup>13</sup>C par comparaison avec ceux des alcools allyliques isomères 21 et 22. Les carbones C<sub>α</sub> et C<sub>β</sub> du groupement vinylique résonnent respectivement: alcool 21: 142.5 et 113.67; oléfine 25: 141.75 et 113; alcool 22: 147.14 et 110.8 oléfine 24: 144.22 et 111.5 (δ en ppm).

Le t-butyl-4 éthylidène cyclohexane 26 a été identifié par comparaison de son temps de rétention en CPG avec un échantillon authentique préparé par une réaction de Wittig<sup>42</sup> à partir de la t-butyl-4 cyclohexanone et du sel de phosphonium du bromure d'éthyle:  $E_D^{20} = 97^\circ$  (Rdt = 66%);  $n_D^{20} = 1.4678$ . Analyse (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>): Calc: C, 86.66; H, 13.33; Tr: C, 86.76; H, 13.05%.

L'oléfine 27 possède le même temps de rétention en CPG que le t-butyl-4 éthyl-1 cyclohexène préparé selon Pasto et Klein.<sup>41</sup>

Réduction des 3-α et 3-β cholestène-4 ols. 140 mg de chacun des deux alcools allyliques isomères après réduction et chromatographie sur alumine (élution pentane) mènent à ~125 mg de produits. D'après le spectre IR, le 5-β cholestène-3 est le constituant majeur du mélange de carbures obtenus: bandes intenses et caractéristiques à 830, 780 et 680 cm<sup>-1</sup>; bandes de faibles intensités à 770 et 670 cm<sup>-1</sup> spécifiques du 5-α cholestène-3.<sup>44</sup>

En présence d'acide chlorhydrique dans l'éther et à froid, le 3-α cholestène-4 ol se déshydrate partiellement en diène; dans les mêmes conditions, le 3-β cholestène-4 ol, outre une déshydratation partielle, s'épimérise en partie en 3-α cholestène-4 ol.

##### Réductions par le magnésium

(a) La réduction du chlorure de cinnamyle (2.2 g) par le magnésium en tournures non activé a été faite dans l'éther selon le mode opératoire général, mais à température ambiante. Après 24 h on isole (après chromatographie sur alumine et distillation) un mélange de carbures contenant 70% d'allylbenzène et 30% de propénylbenzène (Rdt = 84%), ainsi qu'un peu d'alcool cinnamique.

(b) Un mélange de chlorure de cinnamyle (2.2 g) et de 10 ml de HCl dans l'éther (~4N) est versé goutte à goutte sur du

magnésium, préalablement activé par quelques gouttes de dibromo-éthane et recouvert par 5 ml de THF. On obtient 56% d'allylbenzène et 44% de propénylbenzène (Rdt = 84%).

(c) Le chlorure de cinnamyle magnésium, préparé dans l'éther et décomposé par HCl sec dans l'éther, fournit un mélange contenant 80% d'allylbenzène et 20% de propénylbenzène (Rdt = 70%).

#### Réduction par le zinc "actif"

2.2 g de chlorure de cinnamyle dans 15 ml de THF sont ajoutés peu à peu à température ambiante à du zinc, préparé à partir de 8 g de ZnCl<sub>2</sub> et de 4.5 g de potassium dans le THF.<sup>22a</sup> La décomposition par HCl sec dans l'éther fournit un mélange contenant 90% du carbure le moins stable (Rdt = 80%).

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>W. T. Borden et M. Scott, *Chem. Comm.* 381 (1971).
- <sup>2a</sup>E. I. Snyder, *J. Org. Chem.* 32, 3531 (1967); <sup>b</sup>M. J. Jorgenson et A. F. Thacher, *Chem. Comm.* 1290 (1969).
- <sup>3</sup>J. H. Brewster et H. O. Bayer, *J. Org. Chem.* 29, 116 (1964).
- <sup>4</sup>H. Felkin et G. Swierczewski, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 266C, 1611 (1968).
- <sup>5</sup>A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* 811 (1945).
- <sup>6</sup>A. S. Hallsworth, H. B. Henbest et T. I. Wrigley, *J. Chem. Soc.* 1969 (1957).
- <sup>7a</sup>I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, *Tetrahedron* 31, 2781 (1975); <sup>b</sup>*Ibid.* 2785 (1975).
- <sup>8a</sup>I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, *Tetrahedron Letters* 725 (1972); <sup>b</sup>S. Yamamura et Y. Hirata, *J. Chem. Soc. C* 2887 (1968); M. Toda, M. Hayashi, Y. Hirata et S. Yamamura, *Bul. Chem. Soc. Japan* 45, 264 (1972).
- <sup>9</sup>M. Biollaz, W. Haefliger, E. Velarde, P. Crabbé et J. H. Fried, *Chem. Comm.* 1322 (1971).
- <sup>10</sup>J. W. Wilt et D. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 27, 3434 (1962).
- <sup>11</sup>T. W. Campbell et W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 688 (1947).
- <sup>12</sup>R. A. Benkeser, *Synthesis* 347 (1971).
- <sup>13</sup>G. M. Whitesides, J. E. Norlander et J. D. Roberts, *Disc. Faraday Soc.* 34, 185 (1962).
- <sup>14a</sup>C. Agami, M. Andrac-Taussig et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1915, 2596 (1966); <sup>b</sup>M. Gaudemar, *Ibid.* 974 (1962).
- <sup>15</sup>H. Felkin et C. Frajerman, *Tetrahedron Letters* 1045 (1970).
- <sup>16</sup>K. W. Wilson, J. D. Roberts et W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 215 (1950).
- <sup>17a</sup>R. J. Kokes et A. L. Dent, *Ibid.* 92, 6709, 6718 (1970); <sup>b</sup>H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Letters*, 1433 (1972).
- <sup>18a</sup>M. Paglialunga Paradisi et A. Romeo, *J. Chem. Soc. Perkin I* 2010 (1972); <sup>b</sup>I. M. Cunningham et K. H. Overton, *Ibid.* 2458 (1974).
- <sup>19</sup>E. Cros, Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle, Orsay (1973).
- <sup>20</sup>V. Rautenstrauch, *Helv. Chim. Acta* 56, 2492 (1973).
- <sup>21</sup>H. W. H. J. Bodewitz, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 29, 719 (1973); *Tetrahedron Letters* 2003 (1975); cf également H. M. Walborsky et M. S. Aronoff, *J. Organometal. Chem.* 51, 31, 55 (1973).
- <sup>22a</sup>R. D. Riecke, *T. Curr. Chem.* 59, 1 (1975); <sup>b</sup>R. Yamdagui et P. Kebarle, *Can. J. Chem.* 52, 2471 (1974).
- <sup>23</sup>K. Okamoto, K. Komatsu et H. Shingu, *Bull. Chem. Soc. Japan* 42, 3249 (1969); cf R. Breslow et R. F. Drury, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4702 (1974).
- <sup>24a</sup>V. G. Mairanovski, L. A. Vakulova et G. I. Samokhvalov, *Soviet Electroch.* 3, 18 (1967); V. G. Mairanovski, *Angew. Chem. Int. Ed.* 15, 281 (1976); <sup>b</sup>J. P. Simonet, P. Martinet et H. Doupeux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 808 (1970); H. Lund, H. Doupeux, M. Michel, G. Mousset et J. Simonet, *Electro. Chim. Acta* 19, 629 (1974); <sup>c</sup>J. R. Hanson, *Synthesis* 1 (1974).
- <sup>25</sup>M. Tchou Yin Lai, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 682 (1933).
- <sup>26</sup>A. Klages et K. Klenk, *Chem. Ber.* 39, 2553 (1906).
- <sup>27</sup>D. I. Daven et J. Kenyon, *J. Chem. Soc.* 1697 (1939).
- <sup>28</sup>P. B. Russell, *Ibid.* 1771 (1954).
- <sup>29</sup>I. Elphimoff-Felkin et J. Huet, *Tetrahedron Letters* 1933 (1966).
- <sup>30</sup>O. P. Vig, J. P. Salota, M. P. Sharma et S. D. Sharma, *Indian J. Chem.* 6, 188 (1968) [*C.A.* 69, 87195 (1969)].
- <sup>31</sup>F. C. Whitmore et G. W. Pedlow, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 758 (1941).
- <sup>32</sup>W. Treibs et M. Weissenfels, *Ber.* 93, 1374 (1960).
- <sup>33</sup>R. G. Johnston et J. Read, *J. Chem. Soc.* 233 (1934).
- <sup>34</sup>K. Iqbal et W. R. Jackson, *J. Chem. Soc. C* 616 (1968).
- <sup>35</sup>E. A. Braude, D. W. Turner et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.* 2396 (1958).
- <sup>36</sup>E. I. Snyder, *J. Org. Chem.* 37, 1466 (1972); L. F. Hatch et H. E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5644 (1950).
- <sup>37</sup>J. P. Shaeffer, J. G. Higgins et P. K. Shenoy, *Org. Synth., Coll. Vol. V*, 249 (1973).
- <sup>38</sup>R. J. Ouellette, K. Liptak et G. E. Booth, *J. Org. Chem.* 31, 546 (1966).
- <sup>39</sup>O. Cervinka et O. Kriz, *Colln Czech. Chem. Comm.* 294 (1973).
- <sup>40</sup>R. N. Lacey, *J. Chem. Soc.* 827 (1954).
- <sup>41</sup>W. S. Wadsworth et W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1733 (1961).
- <sup>42</sup>G. Wittig et W. Haag, *Chem. Ber.* 88, 1654 (1955).
- <sup>43</sup>D. N. Kurssanov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 62, 169 (1930) [*C.A.*, 25, 2698 (1930)].
- <sup>44</sup>D. J. Cram et M. R. V. Sahyun, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1257 (1963).
- <sup>45</sup>D. J. Pasto et F. M. Klein, *J. Org. Chem.* 33, 1468 (1968).
- <sup>46</sup>A. Nickon, N. Schwartz, J. B. DiGiorgio et D. A. Widdowson, *J. Org. Chem.* 30, 1711 (1965).