

Preliminary communication

REDUCTION RADICALAIRE DE CETONES α -CYCLOBUTANIQUES PAR L'HYDRURE DE TRIBUTYLETAIN

JEAN-YVES GODET et MICHEL PEREYRE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, Associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

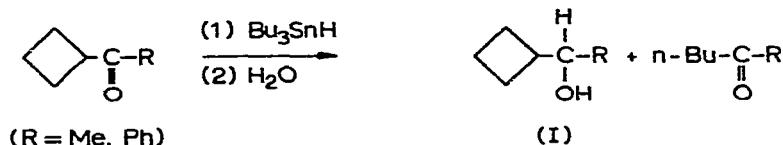
(Reçu le 8 juillet 1974)

Summary

The reaction of tributyltin hydride with cyclobutyl ketones results principally in reduction of the C=O group, but also rearrangement with opening of the ring structure occurs, depending on the nature of the alkyl group and the reaction conditions.

Des travaux précédents sur la réduction de cétones α -cyclopropaniques par l'hydrure de tributylétain ont montré que l'addition du radical tributylstannyle s'accompagnait exclusivement d'une ouverture du cycle propanique, dans les conditions de nos expériences [1].

Nous décrivons ici quelques résultats concernant les cétones α -cyclobutaniques. Traités par l'hydrure de tributylétain, pur ou en solution, avec une initiation radicalaire, ces composés conduisent, après hydrolyse, à un mélange de cyclobutylcarbinol et de cétone résultant de l'ouverture du cycle:



La sélectivité de la réduction (rapport alcool/cétone linéaire) dépend fortement de la nature du groupe R (méthyle ou phényle), des conditions de température, et de la concentration en hydrure organostannique.

TABLEAU 1

REDUCTION DE LA CYCLOBUTYLPHENYLKETONE PAR L'HYDRURE DE TRIBUTYLETAIN

Température (°C)	Concentration	Taux de réduction (%)	Produits (%)		Alcool/cétone linéaire
			n-BuCOPh ^d	I; R = Ph	
25 ^a	sans solvant	81	1.9	98.1	~ 60
25 ^a	0.2M (décaline)	41	10	90	9
80 ^c	sans solvant	72	3.5	96.5	~ 27
80 ^c	0.2M (benzène)	30	19	81	4.2
115 ^b	sans solvant	83	7.6	92.4	12
115 ^b	0.2M (décaline)	74	42	58	1.4
145 ^b	0.2M (décaline)	52	58	42	0.7

^a Irradiation UV en tube Pyrex; [cétone] = [Bu₃SnH]; durée de réaction 5h. ^b Idem, durée de réaction 3h.

^c Initiation par l'AIBN; [cétone] = [Bu₃SnH]; durée de réaction 15h. ^d A température élevée, on assiste à une réduction secondaire (de l'ordre de 10 %) [2] de la valérophénone formée de façon parasite (hydrolyse accidentelle et/ou hydrostannolyse de l'adduit initial) [3]; (les pourcentages reportés en tiennent compte).

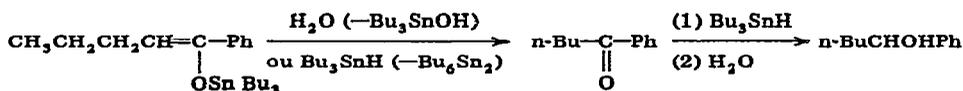


TABLEAU 2

REDUCTION DE LA CYCLOBUTYLMETHYLKETONE PAR L'HYDRURE DE TRIBUTYLETAIN

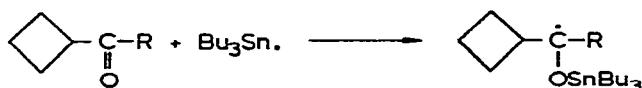
Température (°C)	Concentration	Taux de réduction (%)	Produits (%)		Alcool/cétone linéaire
			n-BuCOMe	I, R = Me	
25 ^a	sans solvant	65	0.5	99.5	~ 200
25 ^a	0.2M (benzène)	35	1.7	98.3	~ 60
80 ^b	sans solvant	53	2.5	97.5	~ 40
80 ^a	0.2M (benzène)	14	11.1	89	8

^a Irradiation UV en tube Pyrex; [cétone] = [Bu₃SnH]; durée de réaction 15h. ^b Initiation par l'AIBN; durée de réaction 15h.

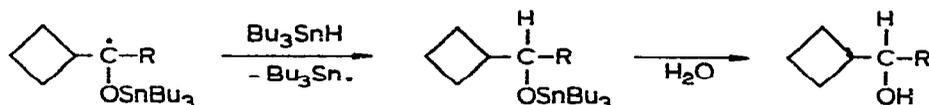
Comme le montre le Tableau 1, l'ouverture de la cyclobutylphénylcétone, minoritaire à température ambiante, sans solvant, peut devenir prépondérante à 145°C en solution 0.2 M dans la décaline.

Les essais de réduction de l'acétylecyclobutane indiquent à la fois une réactivité plus faible vis-à-vis du tributylstannane et une sélectivité nettement en faveur de l'alcool cyclobutylique (Tableau 2).

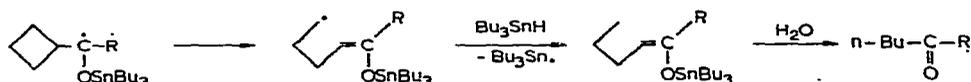
Cet ensemble de résultats est significatif d'un mécanisme radicalaire d'hydrostannation débutant par l'addition du radical tributylstannyle sur le carbonyle:



Ce radical transfère l'hydrogène de l'hydrure pour donner l'alcoxyétain précurseur de l'alcool:



Néanmoins, il peut également subir une ouverture de cycle [5].



La vitesse de l'ouverture du cycle semble dépendre étroitement de la température. De plus, une diminution de concentration en hydrure, ralentissant l'étape de transfert, augmente la durée de vie du radical cyclobutylcarbinyle et permet son réarrangement [5]. Il nous faut également noter que la présence d'un groupe phényle semble plutôt favoriser l'ouverture, contrairement aux observations de certains auteurs [6].



Le réarrangement préférentiel de ce radical benzyle, par rapport au radical méthylé, pourrait être interprété par l'effet stabilisant du groupe phényle qui, en ralentissant le transfert d'hydrogène, rend compétitive l'ouverture du cycle.

En résumé. L'addition radicalaire d'hydrure de tributylétain aux cyclobutylcétones se traduit principalement par une réduction du carbonyle. L'ouverture du cycle conduisant à un énolate stannique a cependant été observée. Son intervention dépend de la nature du groupe acyle et des conditions opératoires qui déterminent la durée de vie du radical tributylstannoxycyclobutylcarbinyle formé dans le processus primaire de la réaction.

Remerciements

Nous tenons à remercier le Docteur I. Stevens, Professeur Associé à l'Université de Bordeaux I, pour de très fructueuses discussions.

Bibliographie

- 1 M. Pereyre et J.Y. Godet, *Tetrahedron Lett.*, **42** (1970) 3653.
J.Y. Godet et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, **273** (1971) 1183.
J.Y. Godet et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, **277** (1973) 211.
- 2 R. Calas, J. Valade et J.C. Pommier, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, **255** (1962) 1450;
J.C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 975.
- 3 M. Pereyre et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1928.
- 4 L. Kaplan, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 2531.
- 5 F.G. Bordwell et W.A. Hewett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79** (1957) 3493.
- 6 D.C. Neckers, J. Hardy et A.P. Schaap, *J. Org. Chem.*, **31** (1966) 622.