

REDUCTION DU CAMPHERE PAR LES METAUX DISSOUS. OBTENTION

SELECTIVE D'ISOBORNEOL

G. Ourisson et A. Rassat

Institut de Chimie, Strasbourg et Ecole Normale Supérieure, Paris

(Received 2 August 1960)

IL est très généralement admis que la réduction des cétones par les métaux dissous conduit à un mélange d'alcools dans lequel prédomine l'épimère thermodynamiquement le plus stable.¹

La même généralisation avait été faite pour la position β des dérivés carbonylés α,β -éthyléniques. On connaît maintenant divers exemples de telles réductions qui donnent de façon prépondérante l'épimère le moins stable,² ou bien où la nature du métal utilisé influe sur les proportions d'épimères obtenues.³

Dans le cas des carbonyles isolés il ne semble pas que l'on ait jusqu'ici prêté l'attention qu'il mérite au fait suivant: de nombreux

¹ Cf. p. ex.: D.H.R. Barton, Experientia 6, 316 (1950); J. Chem. Soc. 1027 (1953); D.H.R. Barton et R.C. Cookson, Quart. Rev. 10, 44 (1956); W. Klyne, Prog. Stereochem. I, 36 (1954); W.G. Dauben et K.S. Pitzer, dans Steric Effects in Organic Chemistry (Edited by M.L. Newman), p. 47. John Wiley, New York (1956).

² G. Stork et S.D. Darling, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1512 (1960).

³ G.E. Arth, G.I. Poos, R.M. Lukes, F.M. Robinson, W.F. Johns, M. Feurer et L.H. Sarett, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1715 (1954).

exemples de réductions de bicyclo-2,2,1-heptanones-2 par le sodium et un alcool ont donné surtout l'épimère endo, qu'il soit le plus stable (pont disubstitué en C-7), ou le moins stable thermodynamiquement (pont méthylénique). Le Tableau 1 rassemble ces résultats.

TABLEAU 1

Réduction de cétones par le sodium et un alcool

Cétone:	Pourcentage d'alcool <u>endo</u>
nor-camphre	<u>77%</u> (a,b)
méthyl-1 nor-camphre	<u>84%</u> (a,c)
α -fenchocamphorone	prépondérant (d,e)
β -fenchocamphorone	<u>prépondérant</u> (f,e)
camph ^h nylone	<u>86</u> (a)
camphre	79 (a)
fenchone	<u>91</u> (a,g)
isofenchone	<u>67</u> (a,h)
épicauphre	prépondérant (i)

Sont soulignés les cas où l'acool endo est le moins table.

(a) P. Hirsjärvi, Ann. Acad. Sci. Fenn. A II, 81 (1957); (b) G. Komppa et S. Beckmann, Liebigs Ann. 512, 172 (1934); (c) S. Beckmann et R. Schaber, Ibid. 585, 154 (1954); (d) O. Wallach, Ibid. 300, 294, 316 (1898); (e) S. Beckmann et R. Bamberger, Ibid. 574, 65 (1951); (f) G. Komppa et S. Beckmann, Ibid. 537, 140 (1939); (g) W. von E. Doering et T.C. Aschner, J. Amer. Chem. Soc. 71, 838 (1949); (h) H. Schmidt et K. Todenhofer, Ber. Schimmel, 111 (1937); Chem. Abstr. 32, 6234 (1938); (i) M. Lipp et E. Bund, Ber. 68, 249 (1935).

Nous résumons ici une partie des résultats d'une étude motivée par ces contradictions, et relative à la réduction du camphre par les métaux en solution. Les nombreux facteurs opératoires ont été étudiés séparément. L'analyse des mélanges obtenus a été faite par chromatographie en phase

gazeuse, et vérifiée par polarimétrie; dans tous les cas qui suivent, la réduction est totale, et le pourcentage d'isobornéol indiqué correspond à la fois à sa proportion dans le mélange et à son rendement d'obtention à partir du camphre. Deux exemples serviront à illustrer comment la variation du métal ou la variation du donneur de protons utilisés, peuvent rendre la réduction stéréosélective soit en faveur de l'alcool le plus stable, soit en faveur de l'alcool le moins stable.

Par addition de camphre dissous dans l'éther anhydre, à une solution de métal dans l'ammoniac liquide, suivie après 15 minutes d'une addition d'éthanol en excès, on obtient les pourcentages suivants d'isobornéol, l'épimère instable, exprimés par rapport au mélange d'alcools. (Tableau 2).

TABLEAU 2

Métal:	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Ba
à -33°	20	40	<u>70</u>	<u>77</u>	<u>85</u>	28	35
à -78°	16		46				

Par addition de métal à une solution de camphre dans l'ammoniac liquide, en présence de donneur de protons, on obtient à -33° les pourcentage suivants d'isobornéol. (Tableau 3)

TABLEAU 3

Donneur de protons:	Métal	
	Li	K
NH_4Cl	8	10
EtOH très grand excès	16	15
EtOH léger excès		42
t-BuOH		<u>55</u>

Dans les Tableaux 2 et 3, nous avons souligné les valeurs qui correspondent à un excès (dans quelques cas considérable) de l'épimère instable.

Nous poursuivons l'étude de ces réductions, en série bicyclo-2,2,1-heptanique et dans d'autres séries, en vue de déterminer la généralité des observations rapportées ici, et d'en préciser les conséquences, complexes, sur le mécanisme de réduction par les métaux dissous.

Nous remercions les Professeurs S. Beckman et N.J. Toivonen pour des discussions et un échange de correspondance.