

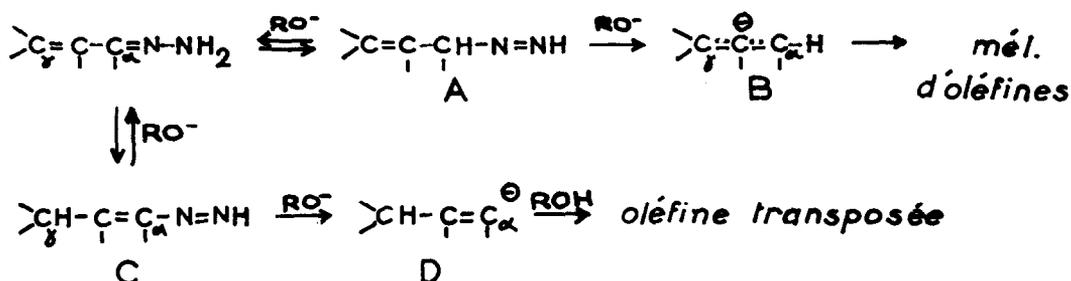
SUR LA FORMATION D'INTERMÉDIAIRES VINyliQUES AU COURS DE LA RÉDUCTION, SELON WOLFF-KISHNER OU CAGLIOTI, DE QUELQUES CÉTONES α - β ÉTHYLIENIQUES CYCLANIQUES

Irène Elphimoff-Felkin et Michèle Verrier

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

(Received in France 15 December 1967)

La réduction selon Wolff-Kishner de cétones ou aldéhydes α - β éthyléniques en carbures éthyléniques est souvent accompagnée de la migration de la double liaison (1), et le mélange d'oléfines isomères obtenu peut être constitué en majorité par l'oléfine la moins stable. Par exemple (2), le formyl-1 cyclopentène est réduit en méthylène cyclopentane, considérablement moins stable que son isomère, le méthyl-1 cyclopentène. Les mécanismes les plus probables de ces transpositions figurent ci-dessous (1) (3):

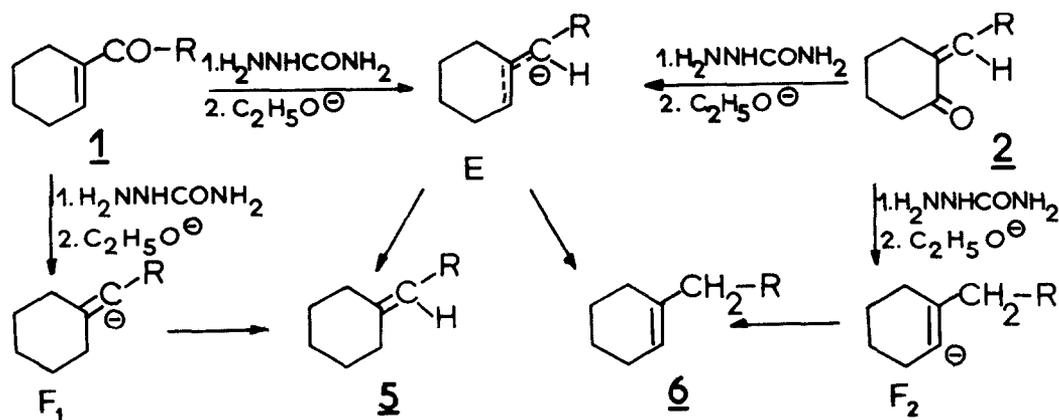


Selon le premier mécanisme il se forme intermédiairement un carbanion allylique mésomère (B) susceptible de se protoner tant sur C_{α} que sur C_{γ} ; si la protonation est plus rapide sur C_{γ} que sur C_{α} , le produit de la réaction contiendra surtout l'oléfine transposée.

Dans la seconde hypothèse, le produit transposé se forme par l'intermédiaire

re d'un carbanion vinyle (D) (1) (4).

Pour mieux comprendre quelle est l'origine du produit transposé, il nous a paru intéressant de soumettre à la réduction selon Wolff-Kishner quelques couples de cétones éthyléniques isomères, susceptibles de conduire soit au même carbanion allylique mésomère (E), et donc au même produit de réaction, soit à deux carbanions vinyliques distincts (F₁ et F₂), et donc à des produits de réaction différents.



L'étude a été faite sur les semicarbazones (5) des cétones cyclaniques **1** et **2** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ et CH_3), ainsi que sur les semicarbazones de la (-) carvone **3** et de la (-) carvotanacétone **4** (dihydro-8,9 carvone). Les carbanions allyliques dérivant des cétones **3** et **4**, doivent conduire à des oléfines racémiques; en revanche, les carbanions vinyliques, formés à partir de **3** ou **4**, doivent conduire à des oléfines optiquement actives avec inversion de la configuration, c'est-à-dire respectivement au (+) limonène et au (+) $\Delta^1\text{p}$.menthène (**6**).

Nous avons constaté que, dans tous les cas, la réaction se fait principalement avec migration de la double liaison. Ainsi, les cétones **1** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ et CH_3) conduisent à un mélange de carbures **5** et **6** contenant surtout l'oléfine exocyclique **5** (exo/endo = 5,2 pour $\text{R} = \text{CH}_3$ et 2 pour $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Les cétones isomères **2** conduisent principalement aux oléfines endocycliques **6** (endo/exo $\gg 99$ pour $\text{R} = \text{CH}_3$ et 11 pour $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (7). Les cétones **3** et **4** ont fourni

des oléfines optiquement actives et contenant respectivement 40 et 20% de racémique.

Les réactions ont été effectuées sur 4 mmoles de semicarbazone en tube scellé à 210° dans l'éthanol en présence d'éthylate de sodium selon Jeger (2). La durée de chauffage variait de 30 minutes à 3 heures, les rendements en carbure sont de l'ordre de 50% à 65% en produit distillé. Les isomères ont été séparés par CPG préparative. La semicarbazone de la (-) carvone a été réduite en (+) limonène ayant une pureté optique de 60%, $[\alpha]_D = +77^\circ$ (CHCl_3) (6). La (-) carvotanacétone 4 $[\alpha]_D = -53^\circ$ (CHCl_3) a été préparée par hydrogénation sélective de la (-) carvone 3 $[\alpha]_D = -61^\circ$ (CHCl_3) (9). La semicarbazone de 4 a conduit au (+) Δ^1_D .menthène de pureté optique égale à 80%, $[\alpha]_D = +85^\circ$ (CHCl_3).

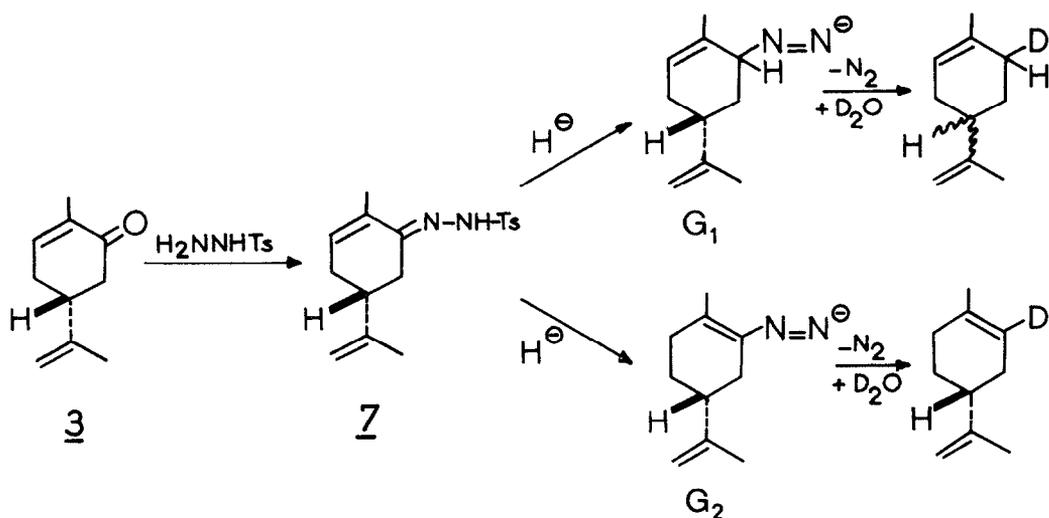
Tous nos résultats sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle les réactions empruntent de préférence la voie qui suppose la formation intermédiaire d'un diimide, puis d'un carbanion vinylique (tels que C et D). Cette préférence se manifeste même dans le cas des cétones 1, où la formation d'un intermédiaire vinylique nécessite la migration de la double liaison endocyclique en position exocyclique.

Nous nous sommes demandé si la formation préférentielle d'intermédiaire vinylique était particulière à la réaction de Wolff-Kishner, ou bien si elle se manifestait aussi dans d'autres réactions, où un problème analogue pouvait se poser. Pour répondre à cette question nous avons choisi d'étudier le comportement des mêmes cétones éthyléniques dans les conditions de la réaction de Caglioti (10). Cette réaction consiste à réduire, par LiAlH_4 , les tosylhydrazones des cétones en carbures saturés correspondants. Le mécanisme présumé de cette réaction comporte la formation intermédiaire d'un anion diimide, puis d'un carbanion, selon le schéma:



Pour une tosylhydrazone de cétone α - β éthylénique on peut envisager la formation soit d'un diimide allylique du type (A), correspondant à une attaque sur C_α de l'hydrure, soit d'un diimide vinylique du type (C), correspondant à

une attaque sur C_γ du même réactif. L'avantage de la réaction de Caglioti est qu'elle permet de distinguer entre ces deux possibilités, par l'emploi de D_2O lors de la décomposition du complexe organométallique formé dans la réaction (11). Ainsi, par exemple, pour la tosylhydrazone 7 de la (-) carvone 3, l'intermédiaire (G_2) doit conduire à un carbanion vinylique et donc à un limonène possédant un D vinylique, alors que seul un limonène deutéré en position allylique peut provenir de l'intermédiaire (G_1):



Nous avons constaté que la réduction par $LiAlH_4$ des tosylhydrazones des cétones 1, 2, 3 et 4 conduit aux carbures éthyléniques correspondants, essentiellement avec migration de la double liaison; dans tous les cas étudiés l'incorporation de deutérium se fait surtout en position vinylique.

La réduction de 7 par un excès (12 mol.) de $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofurane, conduit au (+) limonène ($R_d \leq 35\%$) de pureté optique égale à 70%. L'emploi de D_2O a permis d'isoler un (+) limonène deutéré. Le spectre de masse indique l'incorporation d'un seul deutérium à environ 90%. Le spectre RMN montre $\approx 0,4$ H vinylique à 5,3 ppm. Le deutérium a donc été introduit surtout en position vinylique. La (-) carvotanacétone 4 a été réduite selon Caglioti, mais sans emploi de D_2O , en (+) Δ^1 -p.menthène de pureté optique égale à 70% ($R_d = 50\%$). Les tosylhydrazones de 1 et 2 ($R = C_6H_5$) ont également été réduites par $LiAlH_4$ et les produits de réduction décomposés par D_2O . Les rende-

ments en oléfines sont ici faibles (10 à 20%) et l'incorporation de D n'est que de \approx 50%. La cétone 1 a conduit à l'oléfine 5 (exo/endo \approx 14) comportant \sim 0,5 H vinylique vers 6,2 ppm et 4 H allyliques vers 2,3 ppm. La cétone 2 a conduit à l'oléfine 6 (endo/exo \geq 20) comportant \sim 0,5 H à 5,4 ppm et \sim 1,9 H benzylique à 3,2 ppm.

La ressemblance frappante entre les produits de réduction obtenus soit à partir des semicarbazones, soit à partir des tosylhydrazones des cétones éthyléniques, suggère la formation d'un intermédiaire principal commun au cours des deux réactions. L'ensemble de nos résultats tend à montrer que cet intermédiaire commun possède une structure vinylique (12).

Références

1. Pour la bibliographie voir Huang-minlon, Scientia Sinica, 10, 711 (1961).
2. CIBA Ltd Brit.pat.666,106, Fev.6, Chem.Abs., 47, 619a (1953); R.Fisher, G.Lardelli et O.Jeger, Helv.Chim.Acta, 33, 1335 (1950).
3. H.H.Szmant et M.Roman, J.Amer.Chem.Soc., 88, 4034 (1966).
4. P.S.Wharton, S.Dunny et L.S.Krebs, J.Org.Chem., 29, 958 (1964).
5. L'emploi de l'hydrazine a conduit à la formation de phénylnorcarane à partir des cétones 1 et 2 (R = C₆H₅) avec un rendement supérieur à 90%. A partir des semicarbazones la proportion du même produit n'est que de 1% et 4% respectivement.
6. Un limonène partiellement racémisé a déjà été obtenu à partir de 3, dans des conditions différentes des nôtres: N.Kijner, J.Soc.Phys.Chim.Russe, 44, 1754 (1912); Y.R.Naves et P.Bachmann, Helv.Chim.Acta, 29, 61 (1946).
7. Les carbures 5 et 6 (R = C₆H₅) ne s'équilibrent qu'assez lentement dans ces conditions.
8. L'influence de la nature du solvant a été étudiée pour la semicarbazone de 3; l'emploi du tertiobutanol ainsi que de DMSO ou HMPT contenant 1 mol. d'éthanol ne modifie pas beaucoup les résultats.
9. J-F.Biellmann et H.Liesenfelt, Compt.rend., 263 série C, 251 (1966).
10. L.Caglioti, Tetrahedron, 22, 487 et ref.citées (1966).
11. M.Fisher, Z.Pelah, D.H.Williams et C.Djerassi, Chem.Ber., 98, 3236 (1965).
12. W.Kirmse, B.G. von Bülow et H.Schepp, Annalen, 691, 41 (1966); R.H.Shapiro et M.J.Heath, J.Amer.Chem.Soc., 89, 5734 (1967). Ces auteurs ont montré que des intermédiaires vinyliques pouvaient se former à partir des tosylhydrazones de cétones saturées.