

REDUCTION PINACOLIQUE INTERNE D'UNE β -DICÉTONE EN DERIVES
DU CYCLOPROPANE-DIOL

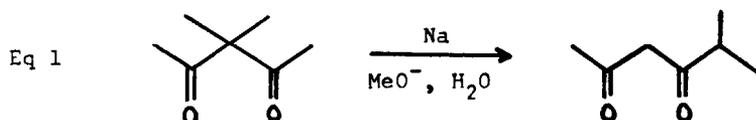
Raymond LE GOALLER, Michel ROUGIER, Christian ZIMERO et Paul ARNAUD

Faculté des Sciences de Grenoble
Laboratoire de Chimie Organique
38 - St. Martin d'Hères - France

(Received in France 15 July 1969; received in UK for publication 15 September 1969)

Un récent travail (1) décrivant la réduction électrochimique des dicétones-1,3, nous incite à publier nos premiers résultats obtenus dans ce domaine. Divers auteurs ont montré ces dernières années (2 à 8) que la réduction de Clemmensen des β -dicétones donnait lieu à la formation de cétoles et cétones transposées, cette transposition pouvant s'expliquer par la formation intermédiaire d'un cyclopropane-diol (9).

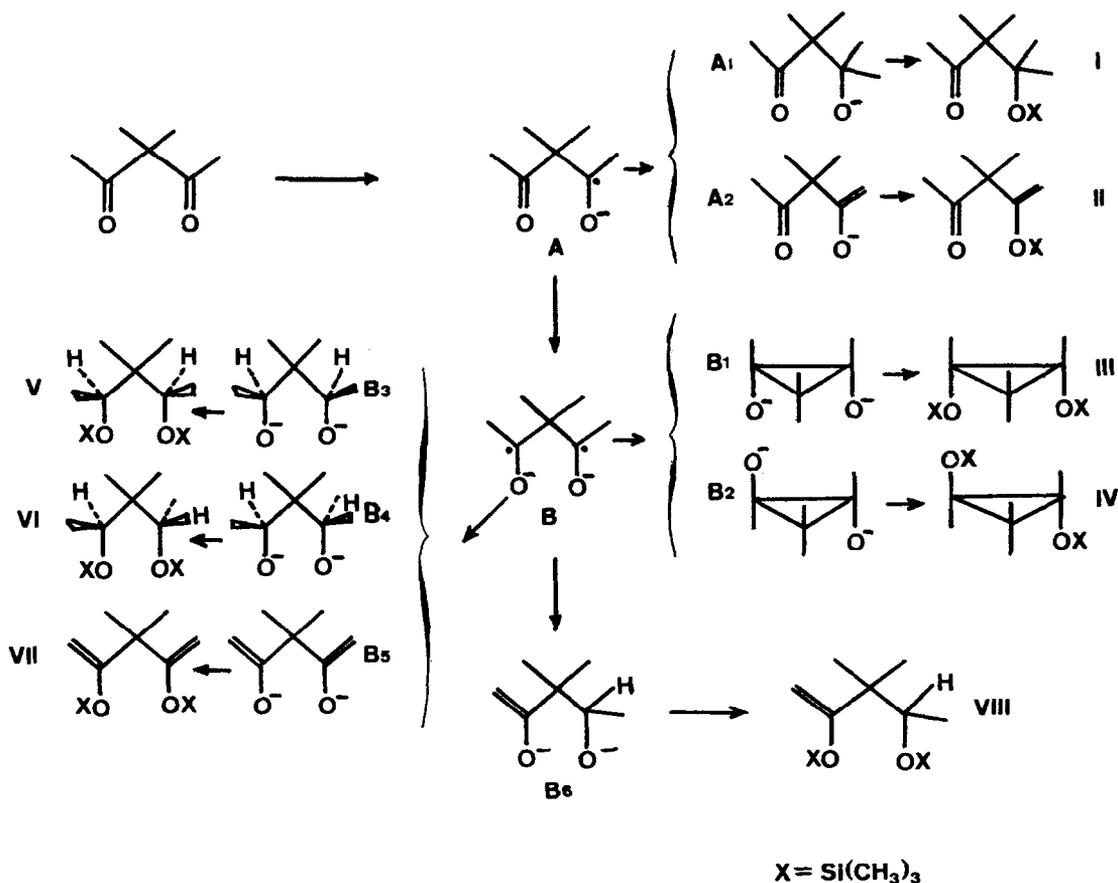
D'après Pinder et Inamoto (10,11), la réduction par une dispersion de sodium dans l'éther des β -dicétones non énolisables provoque un autre type de transposition aboutissant, en faible rendement, à des dicétones énolisables (Eq 1) ; nous avons cependant tenté la réduction de la diméthyl-3,3 pentanedione-2,4 dans ces mêmes conditions, mais en essayant de capter par du triméthylchlorosilane les ions alcoolates ou énolates formés.



Les résultats sont exprimés dans le tableau ci-contre. La β -dicéto-
ne est totalement consommée et la distillation des produits, après filtration du
chlorure de sodium formé, donne deux fractions A et B dont la première peut
être totalement éliminée si l'on opère avec un excès de sodium.

Le mécanisme généralement invoqué pour la réduction des cétones par
les métaux (voir la réduction de la cyclohexanone par le sodium en présence de
triméthylchlorosilane (12)) rend parfaitement compte des résultats obtenus. La
dicéto-
ne est d'abord transformée en cétole A qui par dismutation (transfert
d'H.) donne les intermédiaires A_1 et A_2 , l'action du triméthylchlorosilane con-
duisant à I et II. Le cétole A évolue ensuite en diradical-dianion B qui per-
met d'obtenir les bis-(triméthylsiloxy)-1,2 cyclopropanes III et IV par cycli-
sation. Une dismutation intermoléculaire de B aboutit à la formation des inter-
médiaires B_3 , B_4 et B_5 qui donnent les composés siloxylés correspondant : V,
VI, et VII. Enfin, une dismutation intramoléculaire conduit à la formation de B_6

puis de VIII. (Proportions relatives de la réaction B: III:20% ; IV:10% ; V:15% ; VI:5% ; VII:20% ; VIII:30%).



Tous ces composés présentent une masse moléculaire exacte et les analyses centésimales et spectrales sont satisfaisantes. Les produits I, V et VI ont été d'autre part obtenus par action du triméthylchlorosilane en présence de triéthylamine sur les composés hydroxylés correspondants. Nous avons vérifié que II et VII donnent par hydrolyse la dicétone de départ, tandis que I et VIII donnent le cétole attendu. Toutes les tentatives de préparation de III et IV par une autre voie ont échoué. L'hydrolyse de III en milieu neutre conduit à la dicétone de départ alors qu'en milieu acide concentré nous obtenons un produit non encore identifié, mais différent du cétole obtenu par réduction de Clemmensen de la diméthyl-3,3-pentanedione-2,4 (5).

Nous proposons cependant pour ces composés une structure cyclopropanique

du fait que les masses moléculaires et les analyses centésimales sont bonnes, et que l'analyse spectrale (I.R., R.M.N., spectro de masse) ne permet pas d'envisager une autre possibilité. La stéréochimie de III et IV a été déterminée par R.M.N de même que celle de V et VI et cette étude fait l'objet d'une communication séparée (13).

Le spectre de masse a été réalisé sur le diacétoxy-1,2 tétraméthyl-1,2,3,3 cyclopropane obtenu par action du bromure d'acétyle sur III. Il présente un faible pic à 214 (PM) et des pics importants à $\frac{m}{e} = 171$ (perte de CH_3CO^+), 154 (fragmentation McLafferty : perte de CH_3COOH), 139 (perte d'un CH_3), 129, 112, 97, 87 et 69, tous interprétables à partir de la structure proposée.

Cette étude a été étendue au diméthyl-dibenzoyl-méthane qui nous a permis d'isoler avec un bon rendement un seul composé qui semble correspondre au disiloxy-cyclopropane cis correspondant (méthyles en 3 non-équivalents). Par contre les β -dicétones énolisables montrent une réactivité très différente.

Nous remercions vivement Madame Fraisse-Jullien, Maître de Recherche au C.N.R.S. et Monsieur Péchiney à qui nous devons la réalisation et l'interprétation du spectre de masse.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) T.J. CURPHEY, C.W. AMELOTTI, T.P. LAYLOFF, R.L. MCCARTNEY, J.H. WILLIAMS - J. Amer. Chem. Soc., 91, 2817, 1969
- (2) A.M. DEY et R.P. LINSTEAD - J. chem. Soc., 1063, 1935
- (3) H.L. HERZOG et E.R. BUCHMAN - J. org. chem., 99, 16, 1951
- (4) M. QUDRAT, I. KHUDA - Pak. J. Sci. Res., 81, 7, 1964
- (5) N.S. CUSACK et B.R. DAVIS - J. org. chem., 2062, 30, 1965
- (6) W. BARNETT - Chemistry and Industry, 679, 1965
- (7) K.M. BAKER, B.R. DAVIS - Chem. Ind., 768, 1966
- (8) E. WENKERT, E. KARIN - Chem. Comm., 570, 1965
- (9) D. STASCHEWSKI - Angew. chem., 726, 71, 1959
- (10) N.H. BROMHAN et A.R. PINDER - J. chem. Soc., 2688, 1969 (et réf. citées)
- (11) I. INAMOTO, N. IWATA, O. SINAMURA - Chemistry and Industry, 1959, p. 47
- (12) K. RUHLMANN, A. SITZKI, C. MICHAEL - Chem. Ber., 285, 101, 1968
- (13) R. LE GOALLER, J.L. PIERRE, P. ARNAUD - Org. Magn. Reson., sous presse.