

ETUDE DE L'EFFET STERIQUE
II - ADDITION DU DISIAMYLBORANNE SUR DES METHYLCETONES (1)

Roland FELLOUS, Robert LUFT et Albert PUILL
Laboratoire de Chimie Organique - Université de Nice
Parc Valrose, F-06 Nice

(Received in France 9 March 1970; received in UK for publication 16 March 1970)

La stéréochimie et la cinétique de réduction des composés carbonylés par le diboranne a fait l'objet de plusieurs études (2 à 4). En particulier, KLEIN et DUNKELBLUM (5) ont montré l'absence, dans le complexe cétone-boranne, de transfert intramoléculaire d'un ion hydrure. D'autre part, ils mettent en évidence une loi de vitesse de la forme

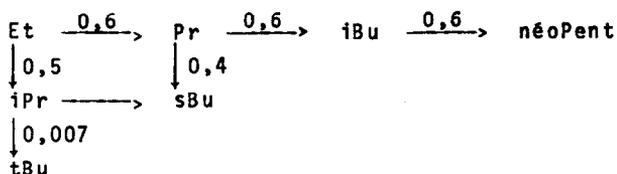
$$v = k [\text{cétone}] [\text{diboranne}]^{3/2}$$

et proposent un mécanisme compatible avec la présence éventuelle, dans le milieu, de BF_3 agissant comme catalyseur.

L'étude cinétique rigoureuse de la réaction des cétones avec BH_3 est en réalité très complexe, car le produit de la première addition est lui-même réducteur et peut provoquer une réaction parallèle.

Désirant établir une échelle de réactivité des cétones, nous avons sélectionné le disiamylboranne qui évite l'inconvénient du BH_3 et qui est en outre particulièrement intéressant pour l'évaluation du facteur stérique.

L'analyse de ces résultats permet d'établir le schéma suivant :



Les substituants en α et en β du carbonyle affectent d'une même manière le site réactionnel, alors que l'allongement de la chaîne alkyle à partir de nPr a peu d'effet (nPr \rightarrow nBu).

Une nouvelle fois nous observons un comportement particulier lorsque R = tBu. L'interprétation déjà fournie à ce sujet (1) garde son entière valeur.

Le fait le plus saillant réside dans la faible réactivité des méthylcétones vis à vis du $(\text{Si}\alpha_2\text{BH})_2$. Dans l'ensemble les vitesses sont dix fois plus faibles pour les cétones, comme le montre le tableau III. Celui-ci permet de comparer les temps de réaction partielle, établis dans des conditions identiques, pour la méthylisopropylcétone et l'isopropyl-2 propène.

T A B L E A U I I I

1/n	1/8	1/6	1/4	1/2	2/3	3/4	7/8
$t_{1/n}$ en s Alcène	50	70	120	350	690	1020	2000
$t_{1/n}$ en s Cétone	400	650	1300	5100	9900	13500	25500

L'analyse de ces résultats fait apparaître un comportement strictement parallèle entre les méthylcétones et les alkyl-2 propènes.

Par ailleurs, nous obtenons une corrélation paramétrique du type TAFT-INGOLD en utilisant les valeurs du tableau II, sauf celle relative à la pinacolone.

$$\log k = 0,11 \sigma^* + 0,50 E_s - 2,762 \quad (r = 0,990 \quad ; \quad \nu = 0,18)$$

Cette expression est peu différente de celle que nous avons établie pour les alcènes ; en particulier l'effet polaire reste faible, ce qui laisse supposer une analogie de structure de l'état de transition dans les deux cas.

De toute façon, il est certain que le comportement des cétones vis à vis du disiamylboranne est très différent de celui qu'elles manifestent dans la réduction par NaBH_4 . Pour cette dernière réaction, BOWDEN et HARDY (7) ont établi la relation

$$\log k = 0,76 \sigma^* + 0,57 E_s - 0,045 \quad (r = 0,998)$$

où la part prise par l'effet polaire est plus importante et où le mécanisme (8, 9) est totalement différent.

Ce travail a été effectué dans le cadre de la R.C.P. 100 du C.N.R.S. "Réactivité quantitative des alcènes".

R E F E R E N C E S

- | | | |
|-------------------------------|---|--------------------------|
| (1) R. FELLOUS et R. LUFT | <u>Tetrahedron Letters</u> | (1970) |
| (2) W.M. JONES | <u>J. Amer. Chem. Soc.</u> | <u>82</u> , 2528, (1960) |
| (3) H.C. BROWN et D.B. BIGLEY | <u>J. Amer. Chem. Soc.</u> | <u>83</u> , 3166, (1961) |
| (4) H.C. BROWN et V. VARMA | <u>J. Amer. Chem. Soc.</u> | <u>88</u> , 2871, (1966) |
| (5) J. KLEIN et E. DUNKELBLUM | <u>Tetrahedron</u> | <u>23</u> , 205, (1967) |
| (6) H.C. BROWN | <u>Hydroboration</u> , W.A. Benjamin, New-York, | (1962) |
| (7) K. BOWDEN et M. HARDY | <u>Tetrahedron</u> | <u>22</u> , 1169, (1966) |
| (8) P. LAZLO et Z. WELVART | <u>Bull. Soc. Chim. Fr</u> | 2412, (1966) |
| (9) P. GENESTE et G. LAMATY | <u>Bull. Soc. Chim. Fr</u> | 669, (1968) |