

REDUCTIONS DE CETONES α -CYCLOPROPANIQUES AU MOYEN
DE L'HYDRURE DE TRIBUTYLETAIN

Michel PEREYRE et Jean-Yves GODET

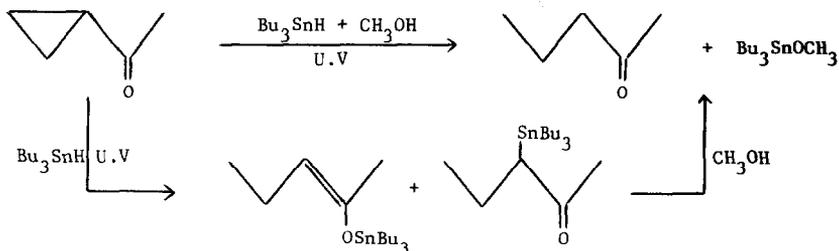
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques
du Silicium et de l'Etain Associé au C.N.R.S.
Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, 33-TALENCE

(Received in France 29 July 1970; received in UK for publication 3 August 1970)

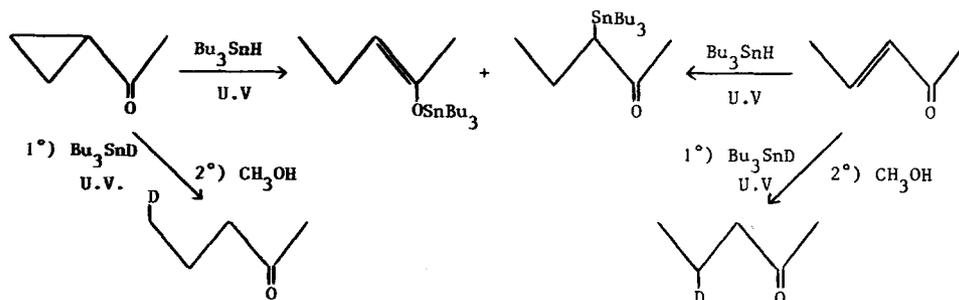
La réduction des cétones α -cyclopropaniques a fait l'objet de travaux récents (1). Pour notre part, nous avons examiné le comportement de ces composés vis-à-vis de l'hydrure de tributylétain dans différentes conditions expérimentales.

EN PRESENCE D'INITIATEURS RADICALAIRES

La cyclopropylméthylcétone traitée par Bu_3SnH dans le méthanol sous irradiation ultraviolette, conduit à la propylméthylcétone comme seul produit de réduction (Rdt : 51 %). En l'absence de méthanol, on obtient un énolate organostannique, accompagné de cétone α -stannique isomère. Ce mélange subit très facilement une méthanolyse ultérieure et conduit aux produits de réduction (Rdt : 85 %) :

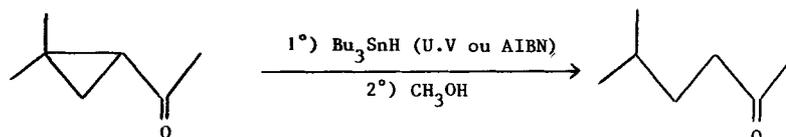


On pouvait se demander si cette réduction, avec ouverture du cycle, ne provenait pas d'une isomérisation de la cétone cyclopropanique en pentène-2 one-4 pendant l'irradiation (2) et ce d'autant plus que cette énone conjuguée réagit avec Bu_3SnH et entraîne la formation du mélange d'énolate et de cétone organostannique décrit plus haut (3). Cette hypothèse a été infirmée en utilisant Bu_3SnD : dans les mêmes conditions opératoires, la cétone cyclopropanique conduit à un dérivé de réduction γ -deutérié alors que l'énone permet d'obtenir uniquement l'isomère β -deutérié.

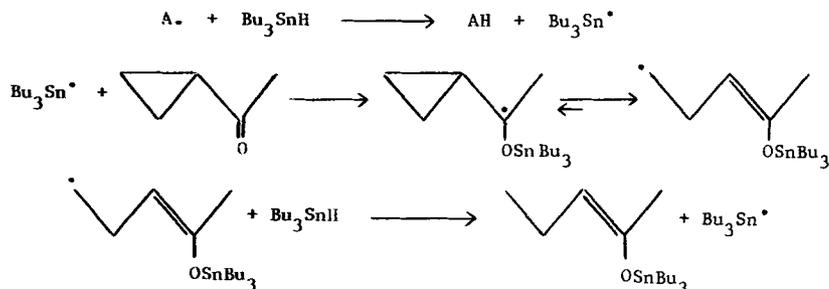


Des résultats du même ordre ont été obtenus en utilisant comme initiateur radicalaire l'azobisisobutyronitrile (AIBN). Ces expériences ont été réalisées par chauffage du mélange Bu_3SnH -cétone cyclopropanique suivie de méthanolyse des adduits ; dans ces conditions, les rendements sont sensiblement quantitatifs. Des essais ont été réalisés à partir de la cyclopropylphénylcétone : on obtient la propylphénylcétone avec de très bons rendements.

Enfin, il est très intéressant de noter que, tant sous irradiation, qu'à l'aide d'AIBN la diméthyl-2,2 cyclopropylméthylcétone conduit uniquement à l'isoamylméthylcétone (ou à son homologue γ -deutéié, si l'on utilise Bu_3SnD) :

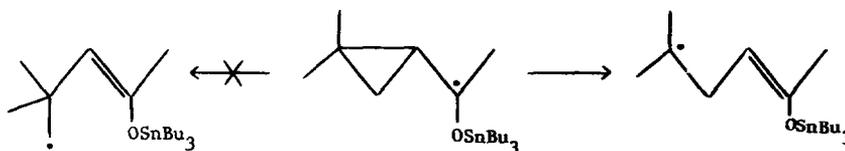


Les résultats de nos essais avec l'AIBN, ainsi que les additions radicalaires de Bu_3SnH couramment décrites dans la littérature (4), nous permettent de proposer un mécanisme radicalaire en chaîne, par l'intermédiaire d'un radical instable du type cyclopropylcarbinyle (bien que nous n'ayons pas encore rejeté expérimentalement l'intervention de mécanismes purement photochimiques pour les essais réalisés sous irradiation, nous pensons que, dans ces conditions, la réaction pourrait simplement être photoinitiée) :



La présence de cétone α -stannique que nous avons signalée, pourrait provenir d'une isomérisation de l'énolate stannique (5).

Un tel mécanisme est en accord avec la formation exclusive d'isoamylméthylcétone à partir de la diméthyl-2,2 cyclopropylméthylcétone, du fait des stabilités relatives des deux radicaux énoles susceptibles de se former :

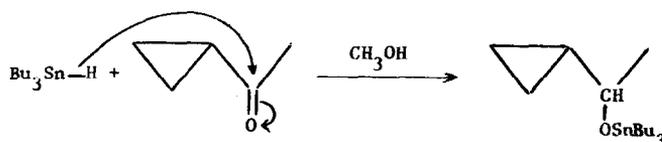


PAR CHAUFFAGE DES REACTIFS AU REFLUX DU METHANOL

Dans ces conditions, à partir de la cyclopropylméthylcétone, la réaction est lente et conduit à un mélange d'alcool et d'alcoxyétains :



Ce résultat peut être interprété par un mécanisme ionique d'hydrostannation débutant par une addition nucléophile de l'hydrure organostannique :



Un tel type d'addition, rencontré dans de nombreux autres cas (6), serait favorisé par la présence du méthanol, solvant polaire (7). Ce dernier réagit ensuite, selon :



L'hydrolyse du milieu réactionnel permet d'isoler aisément l'alcool α -cyclopropanique (Rdt : 70 % pour une durée de réaction de 4 jours).

En résumé, la nature des produits de réduction des cétones α -cyclopropaniques par l'hydrure de tributylétain dépend des conditions expérimentales : sous l'influence d'initiateurs radicalaires, on obtient des cétones saturées linéaires ; par chauffage des réactifs dans le méthanol, on isole des alcools α -cyclopropaniques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- en particulier, R. FRAISSE-JULIEN et C. FREJAVILLE.- Bull.Soc.Chim.Fr., 4449 (1968)
W.G. DAUBEN, L. SCHUTTE et R. WOLF.- J.Org.Chem., 34, 1849, (1969)
W.G. DAUBEN et R.E. WOLF.- J.Org.Chem., 35, 374, (1970)
- 2- J.N. PITTS et I. NORMAN.- J.Amer.Chem.Soc., 76, 4815 (1954)
- 3- M. PEREYRE et J. VALADE.- Bull.Soc.Chim.Fr., 1928 (1967)
- 4- W.P. NEUMANN.- Die Organische Chemie des Zinns - Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart (1967)
- 5- I.F. LUTSENKO, Y.I. BAUKOV et Y.F. BELAVIN.- J.Organometal.Chem., 17, P 13 (1969)
- 6- A.J. LEUSINK.- Thèse, Utrecht (1966)
A.J. LEUSINK, H.A. BUDDING et W. DRENTH.- J.Organometal.Chem., 9, 295 (1967)
- 7- W.P. NEUMANN et E. HEYMANN.- Ann.Chem., 683, 11, (1965).