

Cétones α cyclopropaniques dérivant de la (+) carvone.

Etude de leur réduction : contrôle stéréoelectronique.

François ROCQUET, Alain SEVIN et Wladyslaw CHODKIEWICZ

(Equipe de Recherche du C.N.R.S. N° 11, associée au Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.N.S.C.P., 11 rue Pierre et Marie Curie, 75 - PARIS Ve)

(Received in France 4 January 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

En série acyclique, les additions d'organométalliques aux cétones α cyclopropaniques ont lieu avec une forte stéréosélectivité. L'interprétation des résultats a été déduite de l'analyse conformationnelle des cétones de départ (1), en postulant que l'état de transition est proche des produits de départ.

Pour approfondir ce problème et dégager les principaux facteurs qui déterminent la stéréochimie d'addition à ces composés, nous avons étendu ce type d'étude à des cétones cyclaniques de configuration connue et dont la conformation est stabilisée par un substituant équatorial. A cet égard, les cétones α cyclopropaniques V et VI dérivant de la (+) carvone I (2) constituent des squelettes particulièrement intéressants.

Synthèses et configurations des cétones V et VI

Corey et Coll. ont obtenu par addition de l'ylure de triméthylsulfoxonium sur la carvone un produit unique VI (3) dont la configuration absolue n'a pas été précisée.

Lors de la réaction de Simmons-Smith effectuée sur les cyclohexénols, la participation du groupe hydroxyle dans l'état de transition induit l'addition stéréosélective du réactif en cis (4)(5)(6)(7).

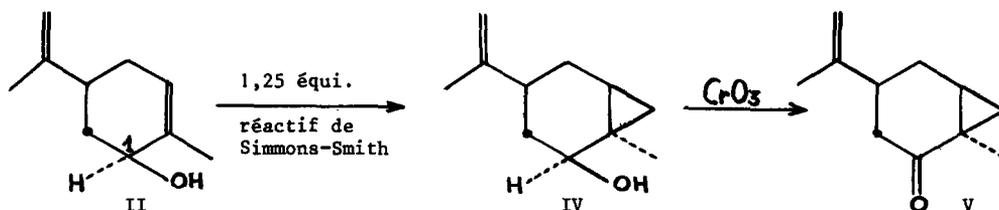
Les travaux de Rickborn (5) ont établi que les cyclohexénols possédant le groupe hydroxyle en position quasi-équatoriale réagissent beaucoup plus rapidement que leurs épimères.

En effet, l'addition contrôlée du réactif de Simmons-Smith à une solution des carvéols II et III^x en proportion égale conduit au composé d'addition IV, alors que le carvéol III reste inchangé. En poursuivant la réaction avec un large excès de réactif, on obtient un mélange complexe de produits où toutes les insaturations ont disparu.

L'alcool bicyclique IV est obtenu quantitativement par l'addition de 1,25 équivalent du réactif de Simmons-Smith au carvéol II^{xx}.

^x Le mélange des épimères, $\frac{III}{II} = 3$, est obtenu par action du tertiobutylate d'aluminium dans l'isopropanol sur la (+) carvone. La formule III s'obtient à partir de II par inversion du carbone 1 (8)(9).

^{xx} obtenu par action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium sur la (+) carvone (8)(9).



L'oxydation de IV par le réactif de Jones (10) dans les conditions décrites par Fieser et Fieser (11) conduit quantitativement à la cétone V.

Les propriétés physiques de la cétone V et de la cétone VI obtenue par la méthode de Corey sont différentes, elles sont résumées dans le tableau I.

Tableau I

	α_D^{20} dans l'éthanol	R.M.N. ^x en Hz
 V	$- 21^\circ$ $c = 41 \text{ g/l}$	=CH_3 : 101 (multiplet) CH_3 : 73 (singulet) : massif centré à 286 largeur à mi-hauteur = 6,5 un multiplet centré à 63
 VI	$+ 16^\circ$ $c = 39 \text{ g/l}$	=CH_3 : 101 (multiplet) CH_3 : 73 (singulet) : massif centré à 286 largeur à mi-hauteur = 3 un multiplet centré à 50

^x Varian A 60, solvant CDCl_3 , concentration = 0,6 M, T.M.S. interne.

Le composé V a un temps de rétention plus court que son isomère VI en chromatographie en phase vapeur sur colonne polaire (diéthylèneglycolsuccinate, T : 165°C).

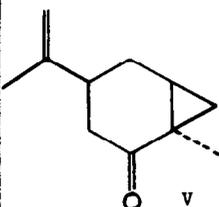
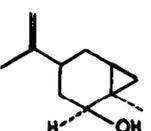
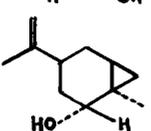
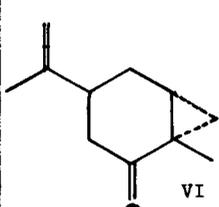
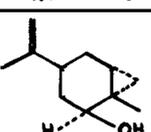
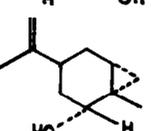
La cétone VI résulte d'une attaque axiale de l'ylure de triméthylsulfoxonium sur le système conjugué de la carvone.

Cette attaque est régie par le contrôle stéréoelectronique déjà observé pour de nombreuses réactions (12)(13).

Etude comparée des réductions de V et VI

Les différents produits obtenus par l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium dans l'éther à basse température sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II

Cétones	Alcools de réduction ^x			
	%	δ OH RMN en Hz ^{xxx}	δ Δ -CH ₃ ^{xx}	Temps de rétention ^{xxx}
 V	 IV > 95 %	260	65	20' à 180°C
	 VII non décelé	-	-	-
 VI	 VIII 80 %	275	62	23' à 165°C
	 IX 20 %	251	64	20'

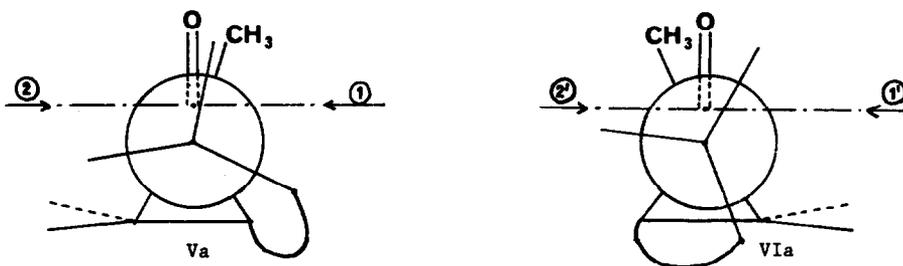
^x La réduction effectuée par le borohydure de sodium conduit sensiblement aux mêmes résultats.

^{xx} Varian A 60, solvant D.M.S.O. D6., solution 0,2 M., T.M.S. interne.

^{xxx} c.p.p.v. (colonne de diéthylèneglycolsuccinate 20 %, longueur 6 m., Aérogroph 200).

^{xxxx} Doublet.

La détermination des configurations des alcools VIII et IX est basée sur l'étude de leur temps de rétention en c.p.p.v. sur colonne polaire et la comparaison des déplacements relatifs des signaux des hydroxyles en R.M.N. dans le D.M.S.O.D6. Les alcools dont le groupe hydroxyle est quasi-équatorial ont le temps de rétention le plus long (14) et leur hydroxyle résonne à champ plus faible que dans leur épimère.



L'étude des modèles moléculaires permet d'admettre pour V et VI respectivement les conformations Va et VIa. Ces conformations sont stabilisées par la conjugaison du carbonyle avec le cycle cyclopropanique, en particulier dans Va, (ν I.R. du carbonyle = 1680 cm^{-1} pour V et VI), ainsi que par les exigences stériques du groupe C_3H_5 .

En admettant que l'état de transition est proche des produits de départ, on constate que pour la cétone V, l'attaque suivant ② est défavorisée par une interaction de torsion (16) due à la liaison C_6H axial. Il en est de même pour l'attaque suivant ②' sur la cétone VI. Toutefois une seule interaction de ce type ne semble pas pouvoir justifier la stéréosélectivité observée.

Dans la perspective d'un état de transition différent des produits de départ, deux principes peuvent être pris en considération :

- Les interactions de torsion analogues à celles décrites par Ragué-Schleyer (17) qui font passer la liaison C-O devant les substituants équatoriaux (une interaction dans V, deux dans VI), défavorisent les attaques équatoriales ② et ②'.
- Le contrôle stéréoelectronique de la réaction : l'entrée de l'hydrure se fait suivant la direction qui maintient le maximum d'interactions liantes dans l'état de transition. Ceci a lieu pour une attaque axiale. L'attaque équatoriale, par contre, ne remplit pas ces conditions par suite de la rotation de la liaison C-O.

De tels exemples de contrôle stéréoelectronique ont été longuement étudiés pour des systèmes $\alpha\beta$ éthyléniques et conduisent à une stéréosélectivité importante (18).

BIBLIOGRAPHIE

- F. ROCQUET, A. SEVIN, W. CHODKIEWICZ, C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, 270, série C, p 848
- B.G. JOHNSTON et J. READ, J. Chem. Soc., p 233, (1934)
- E.J. COREY et M. CHAYKOVSKY, J. Amer. Chem. Soc., 87, p 1533, (1965)
- W.G. DAUBEN et G.H. BEREZIN, J. Amer. Chem. Soc., 85, p 468, (1963)
- J.H.H. CHAN et B. RICKBORN, J. Amer. Chem. Soc., 90, p 6406, (1968)
- Y. ARMAND, R. PERRAUD, J.L. PIERRE et P. ARNAUD, Bull. Soc. Chim. Fr., p 1893, (1965)
- P. AMICE et J.M. CONIA, C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, 271, série C, p 948
- G.O. SCHENCK, K. GOLLNICK, G. BUCHWALD, S. SCHROETER et G. OHLOFF, Ann., 674, p 93, (1964)
- S.H. SCHROETER et E.L. ELIEL, J. Amer. Chem. Soc., 86, p 1, (1965)
- K. BOWDEN, I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES et B.C.L. WEEDON, J. Chem. Soc., p 39, (1946)
- L.F. FIESER et M. FIESER, Reagents for Organic Chemistry, J. WILEY, 1, p 142, (1967)
- E. TOROMANOFF, Bull. Soc. Chim. Fr., p 1445, (1966)
- L. VELLUZ, J. VALLS et J. MATHIEU, Angew. Chem. Inter. Edit., 6, p 777, (1967)
- S. WINSTEIN et N. HOLNES, J. Amer. Chem. Soc., 77, p 5562, (1955)
- O.L. CHAPMAN et R.W. KING, J. Amer. Chem. Soc., 86, p 1256, (1964)
- M. CHEREST, H. FELKIN et N. PRUDENT, Tetrahedron Letters, 18, p 2199, (1968)
- P.V.R. SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc., 89, p 699, (1967)
- (18) Topics in Stereochemistry, J. WILEY and Sons, 2, p 157, (1967)