

STEREOSELECTIVITE DE LA PHOTOREDUCTION D'ALKYLCYCLOHEXANONES PAR LE PROPANOL-2

par J.C. Micheau, Mme N. Paillous et A. Lattes

Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. n° 264, Université

Paul Sabatier - 118, route de Narbonne - 31 - TOULOUSE (FRANCE)

(Received in France 12 January 1972; received in UK for publication 18 January 1972)

Bien que de nombreux travaux concernant la photoréduction des cétones aromatiques aient été publiés (1), seules, à notre connaissance, les études récentes de Seebach et Daum (2) et de Stocker et Kern (3) abordent le problème de la formation sélective d'alcools diastéréoisomères. Ces derniers auteurs ont montré que le rapport des pinacols dl/meso formés à partir de l'acétophénone, dépend du solvant, du pH du milieu, de l'agent réducteur et de la longueur d'onde d'irradiation.

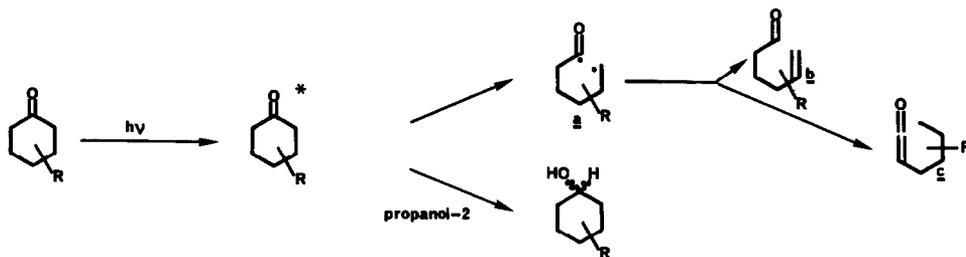
La photoréduction des cétones aliphatiques est, au contraire, peu connue. Elle n'a été obtenue avec un bon rendement que pour l'acétone, l'hexanone-2 (4) et, en série cyclanique, pour la cyclopentanone et la cyclohexanone (5). Il faut distinguer parmi les agents réducteurs les alcools et les hydrocarbures, du tri n-butylstannane dont le mécanisme d'action est différent : addition de l'organométallique suivie d'hydrolyse (6).

Afin d'étudier la sélectivité et l'induction asymétrique lors de la photoréduction des cétones, nous avons choisi comme modèle, dans un premier temps, des cyclohexanones diversement substituées. Les rendements de photoréduction de ces dernières par le propanol-2 sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I - CORRELATION ENTRE LES REACTIONS DE PHOTOREDUCTION ET DE PHOTOISOMERISATION

Cétones	Rdt. chimique photoréduction (7)	Rdt. quantique photoisomérisation (8)	Cétones	Rdt. chimique photoréduction (7)	Rdt. quantique photoisomérisation (8)
1 	88	0,07 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5 	92	0,07 (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>
2 	0	0,5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6 	85	0,005 (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>
3 	95	0,03 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7 	5	0,12 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
4 	97	0,002 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>			

Nos résultats, ainsi que ceux de Morizur et coll. (9) montrent que les cyclohexanones substituées en 2, en solution dans le propanol-2, ne sont pas réduites avec un rendement appréciable. En effet les cyclanones sont susceptibles de subir une photoisomérisation en aldéhyde éthylénique b ou en cétène c (10) :



Ces réactions, qui résultent d'un clivage  $\alpha$ , semblent en compétition avec la réaction de photoréduction : nous avons constaté que les cyclohexanones substituées en 3 et 4 conduisant aux meilleurs rendements en cyclohexanols, sont celles qui possèdent les rendements quantiques de photoisomérisation les plus bas.

Par ailleurs, les alcools diastéréoisomères éventuellement formés ne sont pas obtenus en proportions identiques. C'est l'alcool thermodynamiquement le plus stable qui est en majorité. Le tableau II permet de comparer les proportions d'alcools-1,3 *trans* ou 1,4 *cis* (OH axial pour R équatorial) résultant d'une part de la photoréduction dans le propanol-2 (11) et d'autre part de réductions classiques par les hydrures.

TABLEAU II - STEREOSELECTIVITES COMPAREES DES REDUCTIONS CHIMIQUES ET PHOTOCHEMIQUES

Cétones réduites	% relatif du cyclohexanol-1,3 <i>trans</i> ou 1,4 <i>cis</i> (OH axial)			
	hv/propanol-2(+)	NaBH <sub>4</sub> /propanol-2(+)	LiAlH <sub>4</sub> / éther	LiAl(tBuO) <sub>3</sub> H/THF
<u>3</u>	26	12,6	13	14
<u>4</u>	32	58,1	55	87,8
<u>5</u>	21	11,2	16	17,4
<u>6</u>	18	-	8	10,3

(+) proportions au début de la réaction (avancement < 50%)

A l'exception de la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone 4, cette stéréosélectivité est comparable à celle observée au cours des réductions par les hydrures (12).

#### Photooxydation des cyclohexanols

Au cours de la réduction photochimique des cyclohexanones par le propanol-2, il se forme de l'acétone ainsi que du diméthyl-2,3 butanediol-2,3 8 qui ont été identifiés dans le milieu réactionnel par CPV et RMN. Afin de mettre en évidence une perturbation éventuelle de la sélectivité par photooxydation, en présence d'acétone, des cyclohexanols diastéréoisomères formés, nous avons abordé également l'étude de ce problème. (La photooxydation par la cyclohexanone est négligeable dans ces conditions).

Dans ce but nous avons choisi les triméthyl-3,3,5, cyclohexanols 9 et 10 conduisant par irradiation dans l'acétone à la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone 4 qui, parmi les cyclohexanones étudiées,

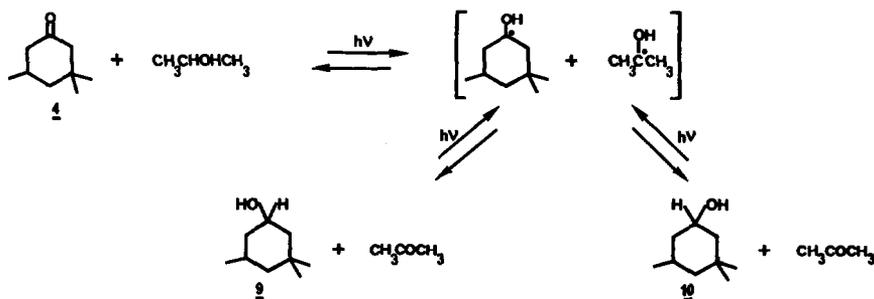
présente le rendement quantique de photoisomérisation le plus bas.

Nous avons irradié séparément les triméthyl-3,3,5 cyclohexanols 9 et 10 en solution dans l'acétone (13). Dans le milieu réactionnel, nous avons pu caractériser par CPV la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone 4 le pinacol 8, le propanol-2 ainsi que des produits de photolyse de l'acétone. De plus, on observe au cours de l'irradiation de chaque alcool, l'apparition de son diastéréoisomère.

Dans nos conditions, la vitesse d'oxydation de l'alcool *trans* 9 est 13,5 fois supérieure à celle du *cis* 10 (14). Ce résultat est à rapprocher de ceux de Richer et Gilardeau (15) qui montrent que l'oxydation chromique de ce même alcool *trans* est nettement plus rapide que celle du *cis*.

#### Mécanisme

L'apparition lente de l'alcool *cis* principalement en fin de réaction d'oxydation photochimique de l'alcool *trans*, et réciproquement, permet de supposer que les réactions de réduction ou d'oxydation que nous avons effectuées sont équilibrées. Nous avons vérifié en effet que l'interconversion des cyclohexanols n'a pas lieu en l'absence de composé carbonylé. L'un des mécanismes qui peut être postulé est le suivant :



Avec des solutions 0,01 M soit dans le propanol-2 soit dans l'acétone il est logique de considérer que l'équilibre est déplacé par effet de masse. Pour montrer l'existence de cet équilibre, nous avons irradié successivement des solutions 0,01 M de cétone 4, d'alcool 9 et d'alcool 10 dans un mélange de propanol-2 et d'acétone (50/50 en volume).

A l'exception de l'alcool 10 dont la photooxydation est plus lente et perturbée de ce fait par les phénomènes de photolyse de l'acétone, dans les deux autres cas les proportions des composés 4, 9 et 10 à l'équilibre sont respectivement dans chaque cas d'environ 37-10-53 (% en masse).

REFERENCES

- 1) - F.D. Lewis, *J. Phys. Chem.*, 74, 3332, (1970) ; S.G. Cohen et B. Green, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6824, (1969) ; N.C. Yang, O.S. Mc. Clure, S.L. Murov, J.J. Houser et R. Dusenbery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 5466, (1967).
- 2) - D. Seebach et H. Daum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 2795, (1971).
- 3) - J.H. Stocker et D.H. Kern, *J. Org. Chem.*, 36, 1095, (1971) ; *ibid.*, 33, 1270, (1968) ; *ibid.*, 33, 291 (1968) ; *ibid.*, 31, 3755, (1966).
- 4) - N.J. Turro et D.M. Mc. Daniel, *Mol. Photochem.*, 2, 39, (1970) ; P.J. Wagner, *Tetrahedron Letters*, 5385, (1968) ; *ibid.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 2503, (1967) ; *ibid.*, 88, 5672 (1966).
- 5) - R. Simonaitis, G.W. Cowell et J.N. Pitts Jr., *Tetrahedron Letters* 38, 3751, (1967).
- 6) - R. Calas, J. Valade et J.C. Pommier, *C.R. Acad. Sci.*, 255, 1450, (1962).
- 7) - Les rendements de photoréduction sont calculés d'après les chromatogrammes des mélanges réactionnels : on suppose que les produits de photolyse ont la même sensibilité que les cyclohexanols.
- 8) - J.C. Dalton et N.J. Turro, *Annual Rev. Phys. Chem.*, 21, 499, (1970).
- 9) - J.P. Morizur, B. Furth et J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, (1970).
- 10) - C.C. Badcock, M.J. Perona, G.O. Pritchard et B. Rickborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 543, (1969).
- 11) - Lampe Hanovia, 450 W. H.P., filtre pyrex, concentration des cétones 0,01 M, dégazage azote R sec, température ambiante. - Les cyclohexanols diastéréoisomères ont été caractérisés en CPV (colonne DEGS à 20% ou UKON POLAR 3%, 6% KOH) et par spectrographie de RMN et IR.
- 12) - B. Rickborn et M.T. Wuesthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 6894, (1970) ; S.R. Landor et J.P. Regan, *J. Chem. Soc. C.*, 13, 1159, (1967) ; J.C. Richer, *J. Org. Chem.* 30, 324, (1965) ; L. I. Zakharkin et I.M. Khorlina, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1144, (1961).
- 13) - Rayonet Srinivassan - Griffin avec manège et lampes RPR 3000 Å : tubes pyrex dégazés à l'azote R sec et scellés : concentration 0,01 M, température 41°C. Nous avons vérifié au préalable que les résultats de la photoréduction obtenus dans ces conditions étaient les mêmes que ceux résultant de l'utilisation de la lampe Hanovia.
- 14) - Le rapport des constantes de vitesse est obtenu en construisant les graphiques de log a en fonction du temps. Une relation linéaire est obtenue jusqu'à 60% de la réaction.
- 15) - J.C. Richer et C. Gilardeau, *Canad. J. Chem.* 43, 538, (1965).