

ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DE  $\beta$ -ALCOYLS INDANONES CHROME TRICARBONYLE PAR  
LE BOROHYDRURE DE SODIUM. POSSIBILITE D'UNE MODIFICATION DE LA GEOMETRIE  
DE L'ÉTAT DE TRANSITION SELON LE SUBSTRAT.

Bertrand CARO\* et Gérard JAUEN\*\*

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. n° 477  
U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière,  
Université de Rennes, 35031 RENNES CEDEX.*

(Received in France 30 April 1974; received in UK for publication 6 May 1974)

Les problèmes soulevés par l'attaque de cétones cycliques par les réactifs nucléophiles ont été souvent débattus ces dernières années (1). Parmi ceux-ci la question de la position de l'état de transition sur le chemin de la réaction a suscité des prises de position contradictoires. Certains auteurs, sur la base principale de résultats stéréochimiques, le situent près des réactifs tandis que d'autres, s'appuyant essentiellement sur des résultats cinétiques, le placent au voisinage des produits. Une des tendances actuelles, développée par LAMATY et Coll. (2), consiste à supposer que la géométrie de l'état de transition dépend du nucléophile et peut être aussi de la cétone. Toutefois l'influence du substrat n'a pu être démontrée jusqu'à présent, sans doute parce que les modèles considérés sont inadéquats. Nous montrons ici que l'étude cinétique de la réduction par  $\text{NaBH}_4$  des  $\beta$ -alcoyls indanones chrome tricarbonyle peut s'interpréter dans l'hypothèse d'un déplacement de l'état de transition sur le chemin réactionnel en fonction du substrat.

L'avantage des indanones chrome tricarbonyle comme modèles stéréochimiques tient essentiellement en deux points :

- la stéréospécificité de l'attaque par  $\text{NaBH}_4$  quel que soit le substituant (3) ; d'où la possibilité de mesures des vitesses de réaction sur une seule face du carbonyle, celle opposée à  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ .

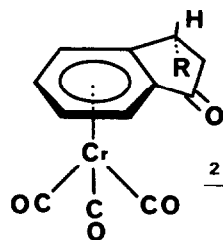
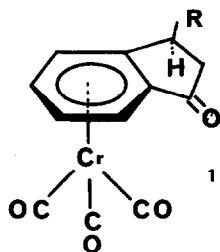
- la planéité des cycles indanones (4)(5) ; d'où la possibilité de négliger certains effets conformationnels.

Les mesures de vitesses de réactions ont été effectuées par spectrométrie UV dans l'alcool isopropylique (6). L'étude comparative de BAYER et SMITH (7) a souligné l'intérêt de cette méthode par rapport à celle, antérieure, de dosage du borohydrure (8). A la reproductibilité, le dosage par UV joint l'avantage d'une grande sensibilité ce qui est particulièrement intéressant lorsque, comme c'est ici le cas, on ne dispose que de faibles quantités de produits. Nous avons toujours opéré avec un excès de  $\text{NaBH}_4$ .

Les constantes de vitesse, déterminées à 22°C, ainsi que les valeurs thermodynamiques d'activation figurent au tableau ci-après.

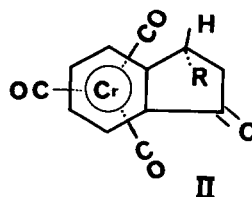
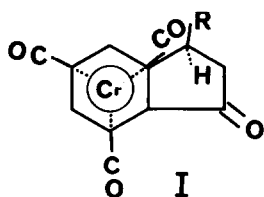
\* Adresse actuelle : Faculté des Sciences d'Oran, Algérie.

\*\* Present adress : University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB<sub>2</sub> 1EW (G.B.).



Cétone	Substituant R	$\text{mole}^{-1} \text{seconde}^{-1}$	$\text{K} \cdot 10^5$ $22^\circ\text{C}$	$\Delta S^*$ ue	$\Delta H^*$ Kcal/mole	$\Delta G^*$ Kcal/mole/ $^\circ$ 25 $^\circ\text{C}$
1*	H	5800		-19	13,27	18,93
1a	CH <sub>3</sub>	7064		-25	11,12	18,57
1b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5732		-34	8,79	18,92
1c	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1332		-43	6,99	19,80
2a	CH <sub>3</sub>	29600		-32	8,43	17,96
2b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	26000		-31	8,79	18,03
2c	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34132		-31	8,61	17,85

\* L'indanone chrome tricarbonyle est classée dans les cétones *exo* 1 car la conformation privilégiée du trépied est du type I par suite d'effets purement électroniques tandis que pour les cétones *endo* 2 elle est du type II par superposition d'un effet stérique déstabilisant I (9).



Il en résulte que la comparaison des valeurs trouvées pour 1 et 2 n'a pas grande signification.

A l'examen de ce tableau on remarque pour les cétones *exo* 1 une décroissance à la fois de  $\Delta H^*$  et de  $\Delta S^*$  en fonction de R croissant et une stabilité de ces valeurs quel que soit R pour les cétones *endo* 2.

Ce dernier point s'explique par l'attaque du réactif en *trans* du greffon sur des cétones de conformations quasi-identiques (types II) et pour lesquelles les variations d'effets électroniques et stériques sont très faibles.

Par contre pour les cétones 1 on observe une relation linéaire entre les grandeurs thermodynamiques d'activation  $\Delta H^* = f(\Delta S^*)$  avec une température isocinétique de  $T = 268^\circ\text{K}$  qui marque le point d'inversion de la réactivité relative pour la série considérée. Au-dessus de cette température la réaction est sous contrôle de  $\Delta S^*$  (10).

Une discussion détaillée sera présentée ultérieurement. Nous voulons seulement, pour l'instant, souligner les points particuliers suivants :

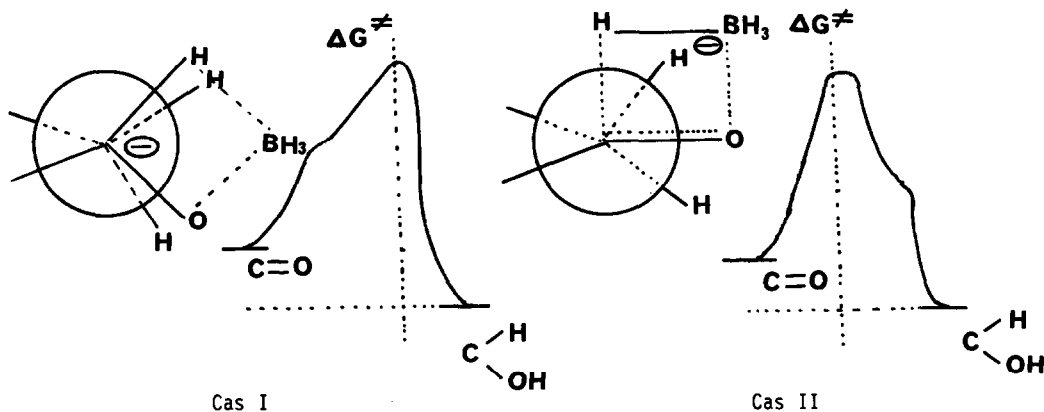
- la greffe du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  ne modifie pas sensiblement le mécanisme de la réduction par  $\text{NaBH}_4$  tel qu'il a été défini pour les ligands libres. GENESTE et LAMATY l'ont étudié en détail et situent l'état de transition au voisinage des produits (11). Ils ont basé leur argumentation sur plusieurs faits expérimentaux. Parmi ceux-ci, la valeur très largement positive trouvée pour la constante ( $\rho = +3,06$ ) de l'équation de Hammet appliquée à la réduction des acétophénonnes substituées, constitue un argument décisif. Une autre valeur, sensiblement du même ordre ( $\rho = +2,65$ ), est déduite de la réduction des fluorénonnes substituées (7). Dans ces deux cas on a affaire à des substrats peu encombrés. Ces valeurs sont l'indice d'un état de transition à carbone réactionnel chargé négativement et hybridé  $\text{sp}^3$ .

Or, la cinétique de  $\text{BctCOCH}_3$  (12) nous donne un  $\rho$  de  $+2,9$  (13). On peut donc admettre que lors de la réduction de cétones non encombrées du benchrotrène par  $\text{NaBH}_4$  l'état de transition se situe, comme dans les ligands libres, à proximité des produits. Ceci devrait être le cas pour l'indanone chrome tricarbonyle, pour les cétones *endo* 2 et probablement pour 1a.

- La diminution, apparaissant sur le tableau, de  $\Delta H^\ddagger$  en fonction de l'encombrement croissant de R peut s'interpréter par une délocalisation accrue de la charge sur le carbone réactionnel compatible avec une position de l'état de transition *graduellement de moins en moins proche des produits*.

- De même la valeur de  $\Delta S^\ddagger$  de plus en plus négative selon l'accroissement de R, compatible avec une diminution des degrés de liberté dans l'état de transition, serait due à un déplacement progressif de celui-ci vers les réactifs.

Les deux cas extrêmes sont illustrés par les schémas ci-dessous :



Etat de transition proche des produits : cyclique (15) mais relativement peu rigide, centre réactionnel subissant une grande variation de charge. C'est le cas général avec  $\text{NaBH}_4$  en l'absence de perturbations stériques.

Etat de transition proche des réactifs : cyclique et rigide, différence de charge peu importante sur le carbone réactionnel ; cas particulier dû à des facteurs stériques.

Des études complémentaires sont actuellement en cours pour confirmer ou infirmer cette interprétation (16). En particulier des études d'effets isotopiques ont été entreprises.

Nous remercions les Dr Z. WELYART et M. SANTELLI pour de fructueuses discussions.

#### BIBLIOGRAPHIE ET RENVOIS

- (1) Une bibliographie complète du sujet jusqu'en 1969 figure dans le livre de J.D. MORRISSON et H.S. MOSHER "Asymmetric Organic Reactions", Prentice-Hall, Inc., Englewood cliffs, N.J. (1971).
- (2) P. GENESETE, G. LAMATY et J.P. ROQUE, Tetrahedron Letters, 5007 (1970).
- (3) G. JAOUEN, B. CARO et J.Y. LE BIHAN, C.R. Acad. Sci., Paris, Série C, 274, 902 (1972).
- (4) J.P. ROQUE, Thèse, Montpellier (1970).
- (5) B. CARO, Thèse 3ème Cycle, Rennes (1973).  
Arguments fondés sur la valeur constante des fréquences IR des carbonyles cétoniques  $\nu_{C=O} = 1722 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ , appareil Beckmann IR 12) pour les complexes du type I et II (voir schéma) et sur la discussion détaillée des résultats cinétiques du tableau pour les cétones *endo* 2.
- (6) Mesure de la disparition de la cétone à 428 nm. Spectrophotomètre Beckmann DK 2A.
- (7) G.C. SMITH et R.P. BAYER, Tetrahedron, 323 (1962).
- (8) H.C. BROWN, O.H. WHELLER et K. ICHIKAWA, Tetrahedron, 214 (1957).
- (9) Ceci découle des arguments RMN discutés pour des cas similaires par JACKSON et Coll., voir par exemple : D.E.F. GRACEY, W.R. JACKSON, W.B. JENNINGS, S.C. RENNISON et R. SPRATT, J. Chem. Soc. B, 1210 (1969). Le détail de l'analyse figure ailleurs (5)(G. JAOUEN, Thèse, Rennes, 1973) et fera l'objet d'une publication ultérieure. Signalons seulement que l'on observe pour les protons benzéniques une largeur du massif de  $0,97 \pm 0,2 \text{ ppm}$ , pour les cétones du type I tandis qu'elle n'est que de  $0,66 \text{ ppm} \pm 0,1 \text{ ppm}$  pour les cétones du type II.
- (10) J.F. BUNNET dans "Technique of Organic Chemistry" vol. VIII, part I "Investigation of Rates and Mechanisms", Interscience Pub. (1961), p. 204.
- (11) P. GENESETE et G. LAMATY, Bull. Soc. Chim. Fr., 669 (1968).
- (12) Bct symbolise le groupe phényl chrome tricarbonyle ou benchrotrényl ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ ).
- (13) Le calcul a été effectué en considérant une attaque sur les deux faces du carbonyle et en prenant  $\sigma_{\text{Cr}(\text{CO})_3} = +0,76$ . Cette valeur découle de mesures polarographiques (14) qui ont de plus servi à démontrer la validité de l'équation de Hammett dans cette série.
- (14) A. MEYER, Ann. Chim., 8, 315 (1973).
- (15) L'entropie d'activation est fortement négative, même en ce cas, ceci nous fait pencher pour un état de transition cyclique.  
E.C. ASHBY et S.H. YU, J. Org. Chem., 35, 1034 (1970).
- (16) Il n'est pas exclu que les résultats puissent être quelque peu différents dans le mélange méthanol-eau. Cependant l'existence, en ce cas, de réactions parasites pour la cinétique (8) impose le choix de l'alcool isopropylique, relativement encombrant, comme solvant.