

MILIEUX HYPERACIDES XVII - REDUCTIONS D'ENONES ET DE PHENOLS BICYCLIQUES PAR LES HYDROCARBURES

Jean-Marie COUSTARD, Marie-Hélène DOUTEAU, Jean-Claude JACQUESY et Rose JACQUESY
 (Laboratoire de CHIMIE XII- 40, Av, du Recteur PINEAU-86022 POITIERS FRANCE- ERA N° 556)
 et Pierre LONGEVIALLE (Institut de Chimie des Substances Naturelles 91190 GIF/YVETTE).

(Received in France 13 March 1975; received in UK for publication 8 May 1975)

Il est possible de réaliser, en milieu hyperacide, des réactions de transfert d'hydrogène entre ions carbénium et hydrocarbures (1,2,3,4) et, dans le cadre de l'étude de la réduction de molécules complexes, polyfonctionnelles, nous avons choisi comme substrats de départ les composés 1, 2, 3 et 4.

Le substrat est ajouté au milieu hyperacide (HF-SbF₅) contenant déjà le donneur d'hydrogène (ex : cyclohexane). La réaction est effectuée à 0°C et dure environ 3 minutes. Les produits sont séparés par chromatographie sur gel de silice.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

PRODUIT DE DEPART :	PRODUITS (%)	
: <u>1</u>	: <u>5</u> (80-85) + <u>6</u> ^S (7)	: § - Ce composé devient majoritaire quand le cyclohexane est ajouté quelques minutes
: <u>2</u>	: <u>5</u> (60) + 8 (30)	: <u>après</u> l'énone.
: <u>3</u>	: <u>7</u> ^{SS} (97)	: ^{SS} - Une trace de l'isomère trans peut être décelée par cpv.
: <u>4</u>	: <u>7</u> (97)	

Il semble donc que la nature de la jonction des cycles soit déterminée par des facteurs thermodynamiques puisque décalone trans et indanone cis sont les produits très majoritaires de ces réactions. Dans le but de préciser le mécanisme de ces réactions, nous avons entrepris de déterminer les sites de réduction par marquage au deutérium, le réactif étant le cyclohexane perdeutérié. L'analyse a été faite par spectrométrie de masse selon une méthode déjà utilisée (4).

- Les énones 1 et 3 conduisent aux cétones saturées correspondantes, essentiellement monodeutériées (85 à 94% d₁). Dans les deux cas la réduction s'effectue sur une espèce diprotonée (ion carbénium et carbonyle protoné). Une différence notable apparaît au niveau des sites de réduction : en série décaline la réduction s'effectue uniquement au niveau d'ions secondaires - position 6 (0,66 atome incorporé) et position 7 (0,28 atome incorporé) - de relativement haute énergie et dans lesquels la nature de la jonction des cycles est déjà fixée; en série indane c'est surtout l'étape de réduction - position 8 (0,65 atome incorporé) et position 1 (0,15 à 0,20 atome incorporé) - elle-même qui fixe la nature de la jonction des cycles. En série décaline, ce sont des ions secondaires très réactifs et dans lesquels l'éloignement des charges est maximum qui sont réduits alors qu'en série indane c'est un ion tertiaire dont la faible réactivité doit être compensée par la concentration.

- Les cétones saturées obtenues à partir des phénols 2 et 4 sont essentiellement dideutériées (taux global d'incorporation 1,92 atome). La distribution en est complexe et sera précisée ultérieurement par une analyse par RMN ¹³C. Pratiquement tout le deutérium se trouve sur le

cycle ne portant pas l'hétéroatome. En série indane on note une très forte incorporation sur les positions tertiaires 9 (0,35 atome) et 8 (\sim 0,7 atome); en série décaline, les positions secondaires 6 et 7 sont favorisées mais la position 10 contient également du deutérium (\sim 0,35 atome).

L'énone 8 est monodeutériée et résulte de la réduction de l'espèce diprotonée 10 dans laquelle les positions 6 et 7 (qui incorporent respectivement 0,45 et 0,55 atome de deutérium) sont pratiquement à la même distance de la charge positive en position 4.

Il faut remarquer que la formation de la cétone saturée 5 s'explique par la réduction de la diénone 9 diprotonée formée in situ par réarrangement du phénol 2 (5). De plus nous avons vérifié que cette diénone ne conduisait pas à l'énone 8 qui provient donc de la réduction d'une autre forme protonée du phénol 2. La différence de comportement entre les phénols 2 et 4 (ce dernier ne conduit pas à la formation d'énone) peut être liée soit à la facilité d'isomérisation en diénone, soit au type de monoprotation initiale du système aromatique : en effet, si le phénol 4 conduit en milieu hyperacide à une protonation en ortho de l'oxygène observable par RMN à basse température, le spectre du phénol 2 est inexploitable, indiquant un équilibre entre diverses formes protonées dont l'une serait directement réductible.

En conclusion, nous avons montré que non seulement des énones (4) mais également des phénols étaient réduits en milieu hyperacide pour conduire aux composés thermodynamiquement les plus stables. Cette nouvelle méthode, plus sélective en série bicyclique que l'hydrogénation catalytique des énones (6) est par ailleurs plus rapide et plus pratique que les réductions par Li/NH₃.

- 1- G.M. KRAMER, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 4819.
- 2- H. HOGEVEEN et C.J. GAASBECK, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1970, 89, 858.
- 3- M. SISKIN, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 3641.
- 4- J.C. JACQUESY, R. JACQUESY et G. JOLY, Tetrahedron Letters, 1974 p. 4433.
- 5- J.M. COUSTARD et J.C. JACQUESY, Tetrahedron Letters, 1972 p.1341; Bull. Soc. Chim. 1973 2098.
- 6- R.L. AUGUSTINE, D.G. MOGLIORINI, R.E. FOSCANTE, C.S. SODANO et M.J. SISBARO, J. Org. Chem. 1969, 34, 1075.

