

INFLUENCE DES SUBSTITUANTS AXIAUX EN POSITION 4 SUR LA STEREOCHIMIE DE LA
REDUCTION, PAR LES HYDRURES COMPLEXES, DE CYCLOHEXANONES SUBSTITUEES

Jean-Claude Richer, David Perelman et Nicolas Baskevitch

Département de Chimie, Université de Montréal, B.P. 6210, Montréal,

P.Q., Canada H3C 3V1

(Received in France 29 April 1975; received in UK for publication 19 June 1975)

L'influence à distance de substituants sur la stéréochimie de diverses réactions d'addition à des cyclohexènes (1) ou des cyclohexanones (2-6) a fait l'objet de quelques travaux mettant en relief l'importance potentielle de ce genre d'interactions stériques. Dans le cadre de nos travaux (7) sur la nature des facteurs influençant la stéréochimie de la réduction, par les hydrures complexes, de cyclohexanones substituées, nous avons été amenés à examiner l'influence de substituants axiaux en position 4 sur ce type de réaction appliqué à diverses cyclohexanones. Dans ce but, nous avons synthétisé les cétones 1 à 5 utilisant les réactions résumées dans le schéma réactionnel et examiné la stéréochimie de leur réduction, par $\text{LiAlH}(\text{OtBu})_3$. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

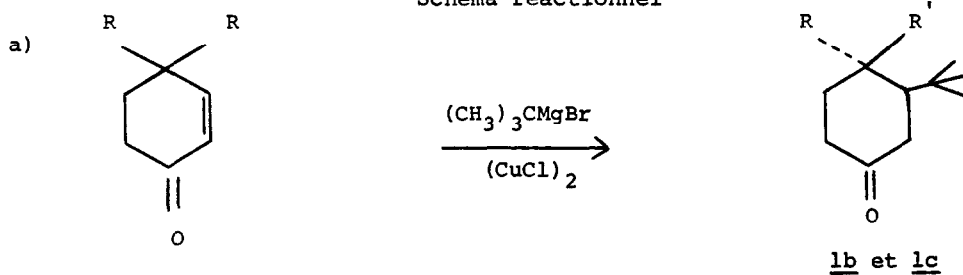
POURCENTAGE D'ATTAQUE AXIALE

CETONE	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>4*</u>	<u>5**</u>
%	80.6	79.1	81.3	88.3	88.7	92.8	86.8	93.0	92.1	91.3

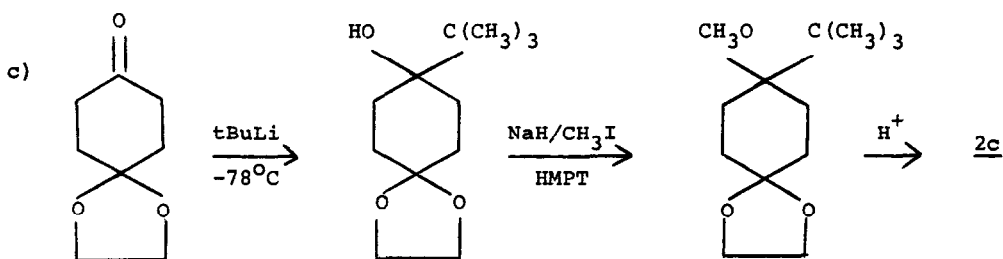
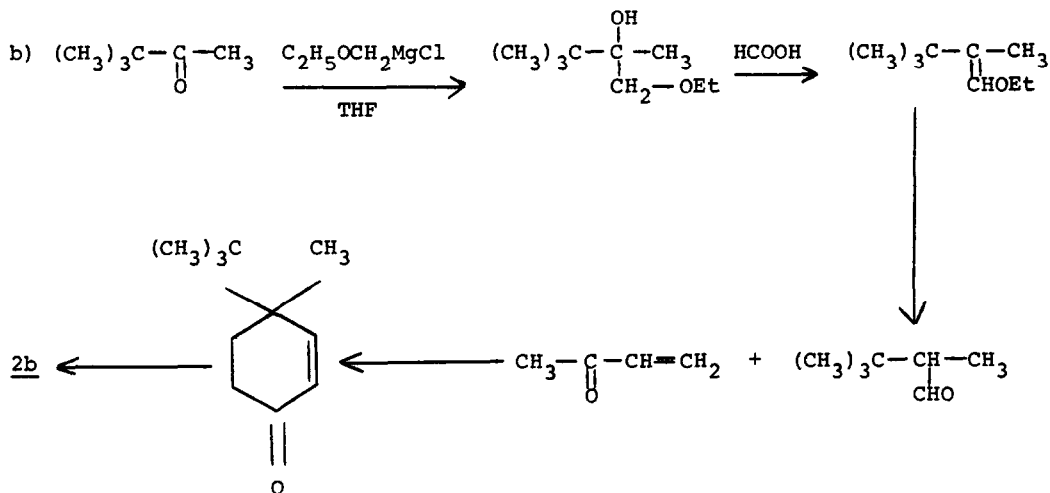
* La réduction de cette cétone par LiAlH_4 dans l'éther et dans le THF conduit respectivement à 89.6 et 90.7% d'attaque axiale.

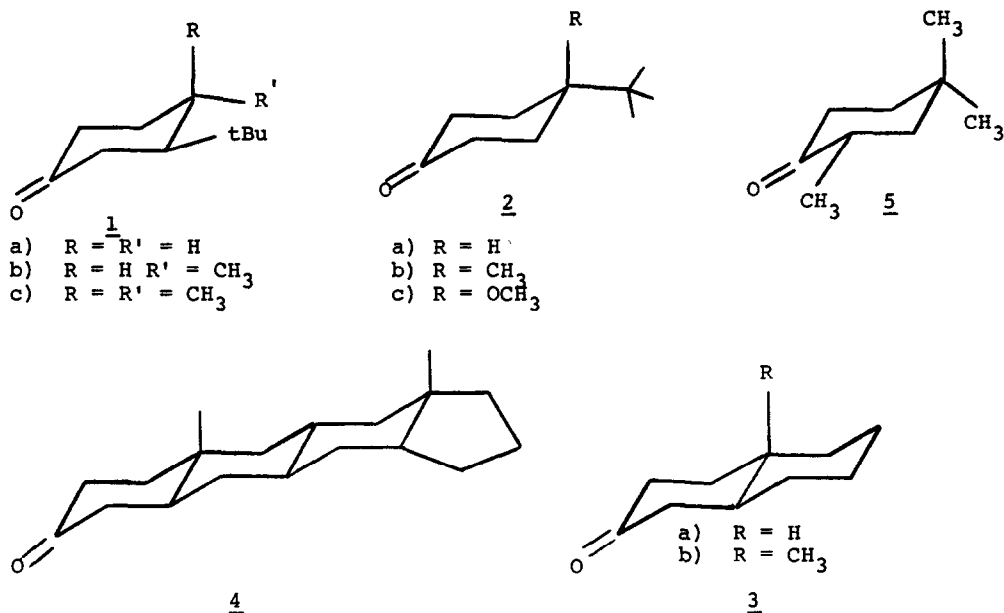
** La réduction de cette cétone par LiAlH_4 dans l'éther et le THF conduit respectivement à 82.6 et 89.0% d'attaque axiale.

Schéma réactionnel



Si $R = \text{CH}_3$ et $R' = \text{H}$, on obtient 98% de l'isomère 1b auquel la stéréochimie a été attribuée en se basant sur les résultats de Rivière (10).





La comparaison des résultats obtenus lors de la réduction, par $\text{LiAlH}(\text{OtBu})_3$, des cétones 1a ou 1b vs 1c, 2a vs 2c et 3a vs 3b montre bien que l'introduction d'un substituant, en position 4 axiale d'une cyclohexanone diminue la proportion d'attaque par la face équatoriale (cis par rapport au substituant ajouté) et conduit à une augmentation de la proportion d'attaque par la face axiale. Comme Levisalles (8) et Moreau (2) ont pu le démontrer dans d'autres systèmes, la comparaison des résultats obtenus lors de la réduction, par $\text{LiAlH}(\text{OtBu})_3$, des cétones 2b et 2c met en évidence la présence de facteurs polaires.

La réduction de la 5 α -androstanone-3 (4) et de la triméthyl-2,4,4 cyclohexanone (5) par divers hydrures complexes de volumes effectifs différents conduit à des résultats qui varient suivant la nature de l'hydrure utilisé. Ces résultats corroborent ceux rapportés antérieurement (9) pour la cholestanone-3 et démontrent, par une autre méthode que des interactions se développent entre les réactifs approchant le centre réactionnel en position 1 et les substituants axiaux en position 4. Cette conclusion, qui est en accord avec celle de Moreau (2), indique qu'il y a lieu, lorsque l'on cherche un modèle

carbonyle de cyclohexanones, de choisir des substances ne possédant pas de substituants axiaux en position 4.

En conclusion, on peut indiquer que la présence de substituants axiaux en position 4 de cyclohexanones influe sur la stéréochimie des réactions d'addition sur le carbonyle en position 1. Cet effet est plus ou moins prononcé suivant la polarité du substituant et le volume effectif du réactif.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Conseil National de Recherches du Canada, le Ministère de l'Éducation de la Province de Québec, le Conseil des Arts du Canada et les autorités chargées d'administrer les ententes scientifiques franco-québécoises pour l'aide financière apportée sous forme d'octrois de recherches, de bourses d'études et de frais de mission.

REFERENCES

- (1) H. B. Henbest et W. R. Jackson, *J. Chem. Soc. (C)*, 2459 (1967).
- (2) G. Moreau, *Bull. Soc. Chim. France*, 2814 (1972).
- (3) A. M. Prokhoda, A. V. Kamernitskii et A. A. Akhrem, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* 6, 984 (1964).
- (4) A. A. Akhrem, A. V. Kamernitskii et A. M. Prokhoda, *J. Org. Chem. USSR*, 3, 46 (1967).
- (5) A. A. Akhrem, A. V. Kamernitskii et A. M. Prokhoda, *J. Org. Chem. USSR*, 3, 52 (1967).
- (6) A. M. Prokhoda, A. A. Akhrem et A. V. Kamernitskii, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* 7, 1685 (1965).
- (7) J. C. Richer, *J. Org. Chem.*, 30, 324 (1965).
- (8) J. C. Jacquesy, R. Jacquesy et J. Levisalles, *Bull. Soc. Chim. France*, 1649 (1967).
- (9) O. H. Wheeler et J. L. Matéos, *Can. J. Chem.*, 36, 1431 (1958).
- (10) H. Rivière et J. Tostain, *Bull. Soc. Chim. France*, 568 (1969).