

STEREOCHIMIE DE PROTONATION D'ENOLS, D'ETHERS D'ENOL METHYLIQUES ET D'ENOLATES METALLIQUES

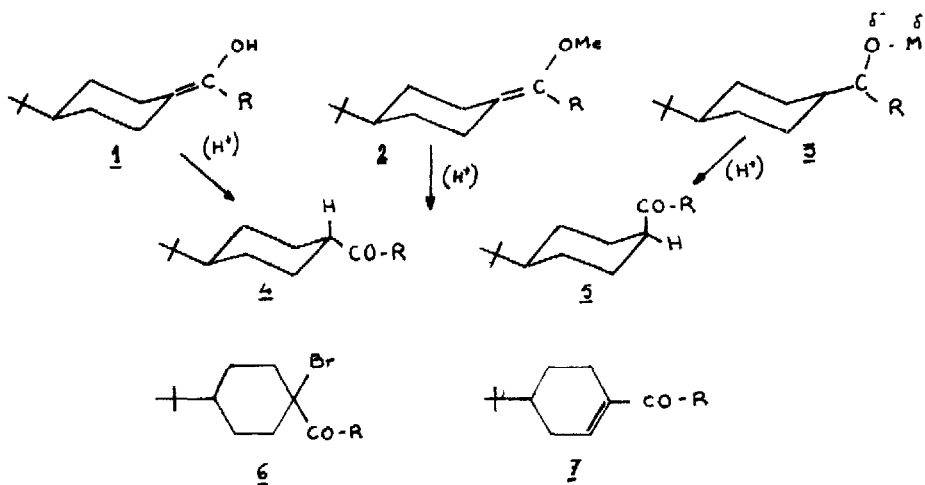
M BETTAHAR, M. CHARPENTIER-MORIZE¹ et J SANSOULET

Groupe de Recherche N° 12 Laboratoires du CNRS, 2 à 8 rue H.Dunant, 94320 - THIAIS, France

(Received in France 28 October 1975; received in UK for publication 9 December 1975)

Dans un travail antérieur, HOUSE et colls (1) ont étudié comparativement la stéréochimie de deutériation d'un énolate métallique et de l'éther d'énol correspondant. De leurs résultats, ils ont conclu que la cétonisation d'un énolate métallique s'effectue selon les deux processus de O et C protonation. Cette conclusion nous a paru ambiguë, car ces auteurs admettent, *a priori*, que la stéréochimie de protonation d'un éther d'énol est identique à celle de l'énol correspondant, or, pour notre part, nous avons des résultats qui permettaient de mettre en doute le bien fondé de ce postulat (2)

Pour confirmer ou infirmer notre point de vue, nous avons protoné les énols 1, les éthers d'énol 2 ainsi que les énolates 3 (M = Li ou K) et examiné le pourcentage relatif des cétones isomères 4 et 5 obtenues



Les énolates 3 ont été préparés par réduction de Birch des cétones éthyléniques 7 (6)(11). Le réactif IH , H_2O à 57% a été choisi comme donneur de protons puisque dans ces conditions il était possible d'obtenir les énols 1 (4) à partir des cétones bromées 6 et d'effectuer leur protonation in situ. Les expériences de protonation de 1 et 2 ont été effectuées dans l'acétone, l'éther et le toluène, celles de 3, seulement dans les deux derniers solvants (5)(7).

Le tableau résume les résultats obtenus. Chaque chiffre représente le pourcentage de la

cétone 5 la moins stable (12)(6)

R	Phényl	Anisyl	t Bu	Mésityl
Enols <u>1</u>	76 \pm 3	76 \pm 3	76 \pm 3	76 \pm 3
Ethers d'énols <u>2</u>	57 \pm 3	63 \pm 3	-	-
Enolate lithique <u>3</u>	69 \pm 1	68 \pm 1,5	65 \pm 1	57 \pm 2
Enolate potassique <u>3</u>	76 \pm 3	75 \pm 2	62 \pm 1	57 \pm 2

Deux conclusions découlent de l'examen de ce tableau

1°) Contrairement au postulat formulé par HOUSE et colls (1) la stéréochimie de protonation d'un énol et celle d'un éther d'énol peuvent être sensiblement différentes. Il est intéressant également de noter que la stéréochimie de protonation des énols 1 est indépendante de la nature de R.

2°) La stéréochimie de protonation des énolates métalliques 3 diffère de celle des énols correspondants (exception faite pour les énolates potassiques 3, R = Phényle ou Anisyle). Elle varie en fonction de la nature de R. Dans les expériences décrites ici la variation de la stéréochimie en fonction de la nature de M est très faible, mais tel n'est pas le cas lorsque les cétonisations sont effectuées dans l'acide acétique (13). L'ensemble de nos résultats démontre sans ambiguïté que la protonation des enolates métalliques s'effectue par deux processus, la O et la C protonation, dont les proportions relatives dépendent notamment de la nature de R et de celle du métal. En effet, la O protonation des énolates conduisant intermédiairement à l'énol, le bilan stéréochimique de la protonation des énolates métalliques devrait être identique à celui de la protonation des énols si cette O-protonation intervenait seule.

- (1) H O HOUSE, B A TEFERTILLER et H D OLMSTEAD, J. Org Chem, 1968, 33, 935
- (2) La stéréochimie de bromation d'un éther d'énol peut être très différente de celle de l'énol correspondant (3), or protonation et bromation impliquent l'attaque électrophile d'une double liaison
- (3) M BETTAHAR et M. CHARPENTIER-MORIZE, Chem Comm, 1970, 629
- (4) H E ZIMMERMAN et P MARIANO, J Amer Chem Soc, 1968, 90, 6091
- (5) Nous avons vérifié que l'hétérogénéité du milieu n'intervient pas (6)
- (6) J SANSOULET, Thèse, Université de Paris-Sud Orsay, Juin 1974
- (7) 6 ont été préparés selon (8), 3 selon (9)(10) et 7 selon (6)(11)
- (8) D BAUDRY, J P BEGUE et M CHARPENTIER-MORIZE, Bull Soc chim, 1971, p 1416
- (9) M BETTAHAR et M CHARPENTIER-MORIZE, Tetrahedron, 1974, 30, 1373
- (10) M BETTAHAR et M CHARPENTIER-MORIZE, Tetrahedron, sous presse
- (11) M CHARPENTIER-MORIZE et J SANSOULET, Bull Soc chim, à paraître
- (12) Dans chaque cas, il a été vérifié que le bilan stéréochimique obtenu est cinétique
- (13) M CHARPENTIER-MORIZE, J SANSOULET et B TCHOUBAR, C R Acad Sci Paris, 1971, 273, (C), 554