

HYDROGENATION PAR TRANSFERT D'HYDROGENE A PARTIR
DES GLUCIDES. REDUCTION ASYMETRIQUE DE CETONES
INSATUREES PROCHIRALES

Gérard DESCOTES et Denis SINOU

Laboratoire de Chimie Organique II, ESCIL, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918
69621 - Villeurbanne - France.

(Received in France 2 August 1976; received in UK for publication 21 September 1976)

L'hydrogénation par transfert catalytique d'hydrogène est principalement obtenue à partir de donneurs de type alcools, glycols, éthers et amines¹⁻¹¹ et en particulier avec des catalyseurs solubles au rhodium $[Rh H(P Ph_3)_4]^4$ ou $[Rh Cl(P Ph_3)_3]^{5-7, 11}$ ou au ruthénium $[Ru Cl_2(P Ph_3)_3]^{1-3}$ ou $[RuH_2(P Ph_3)_4]^{8-10}$.

Les accepteurs sont en général des cyclènes ou des cétones α -éthyléniques. Cependant, aucun essai de transfert d'hydrogène avec induction asymétrique ne paraît avoir été signalé.

Comme le montre le tableau I, le transfert d'hydrogène à partir de mono saccharides est réalisable sur la benzalacétophénone avec des rendements acceptables, en particulier avec le catalyseur de type A : $RuCl_2(P Ph_3)_3$. La sélectivité de la réduction est totale puisque seule la double liaison carbonée de la benzalacétophénone est hydrogénée.

Les hydrogénations les plus rapides et les plus efficaces sont obtenues à partir de l'isopropylidène-1, 2 **5** ou du cyclohexylidène-1, 2- α -D-glucofuranose **7**, qui permettent une réduction quantitative de la benzalacétophénone. La présence de trois groupes hydroxyles adjacents paraît favorable à ce transfert, ce qui est confirmé par la vitesse de réduction très lente observée avec l' α -méthyl-D-glucopyranoside et avec l'isopropylidène-1, 2-O-méthyl-3- α -D-glucofuranose. L'obtention privilégiée de complexes métallosaccharidiques avec une orientation cis de trois groupes hydroxyles est très connue¹²⁻¹⁴ et pourrait faciliter le transfert d'hydrogène à partir des glucides. Des essais sont en cours afin de préciser les conditions structurales des glucides les plus favorables au transfert catalytique d'hydrogène.

TABLEAU I
Réduction de la benzalacétophénone .



Glucide		Catalyseur	Durée (h.)	Rendement %
	1	A	20	34
		B	20	31
	2	A	20	87
		B	20	6
	3	A	20	38
	4	A	20	22
		B	20	30
	5	A	4	100
		B	20	26
	6	A	20	85
	7	A	4	100

[Benzalacétophénone] = $6,25 \cdot 10^{-2}$ mole. l^{-1} ; [substrat] / [catalyseur] = 50 ;

[glucide] / [substrat] = 2. (rapport molaire).

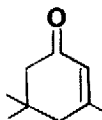
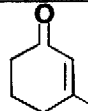
Catalyseur A : $RuCl_2 (P Ph_3)_3$; solvant $C_6H_5O C_6H_5$; temp. = 180° .

Catalyseur B : $RuH_2 (P Ph_3)_4$; solvant toluène ; temp. = 100° .

L'utilisation des glucides comme donneurs d'hydrogène pouvait permettre d'envisager éventuellement un transfert asymétrique. De fait, la réduction de différentes cétones α -éthyléniques prochirales (Tableau II) conduit à des rendements optiques atteignant 34%.

TABLEAU II

Réduction de cétones α -éthyléniques prochirales par l'isopropylidène-1,2- α -D-glucofuranose **5** (a).

Substrat	Catalyseur	Rdt %	$[\alpha]_D^{25}$	Rdt optique % (b)
$C_6H_5-CO-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-C_6H_5$	A	100	+ 10°	5 (S)
	A	40	+ 3,5°	34 (S)
	B	13	+ 3,2°	31 (S)
	A	10	- 4,2°	29 (S)

(a) [Substrat] / [catalyseur] = 50 ; [sucre] / [substrat] = 2

A : $RuCl_2 (P Ph_3)_3$; $t = 160^\circ$; durée : 4h.

B : $RuH_2 (P Ph_3)_4$; $t = 160^\circ$; durée : 3h.

(b) Les rendements optiques sont calculés d'après les valeurs suivantes :

(S) $C_6H_5-CO-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-C_6H_5$ $[\alpha]_D^{25} = +202^\circ$ ($c = 3,5 \text{ CHCl}_3$) ¹⁵

(R) méthyl-3 cyclohexanone $[\alpha]_D^{25} = +14,35^\circ$ ($c = 9,6 \text{ CHCl}_3$) ¹⁶

(S) triméthyl-3,3,5 cyclohexanone $[\alpha]_D^{25} = +10,3^\circ$ (hexane) ¹⁷.

Nos travaux se poursuivent afin d'améliorer les rendements chimiques de cette nouvelle synthèse asymétrique et de tester de nouveaux substrats prochiraux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Y. SASSON et J. BLUM, Tetrahedron Letters, 1971, p.2167.
- 2 Y. SASSON, P. ALBIN et J. BLUM, Tetrahedron Letters, 1974, p.833.
- 3 Y. SASSON et J. BLUM, J. Org. Chem., 1975, 40 , 1887.
- 4 H. IMAI, T. NISHIGUCHI et K. FUKUZUMI, J. Org. Chem., 1974, 39 , 1622.
- 5 T. NISHIGUCHI et K. FUKUZUMI, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96 , 1893.
- 6 T. NISHIGUCHI, K. TACHI et K. FUKUZUMI, J. Org. Chem., 1975, 40 , 237.
- 7 T. NISHIGUCHI, K. TACHI et K. FUKUZUMI, J. Org. Chem., 1975, 40 , 240.
- 8 H. IMAI, T. NISHIGUCHI, M. KOBAYASHI et K. FUKUZUMI, Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, 48 , 1585.
- 9 H. IMAI, T. NISHIGUCHI et K. FUKUZUMI, Chem. Lett., 1975, p. 807.
- 10 H. IMAI, T. NISHIGUCHI et K. FUKUZUMI, J. Org. Chem., 1976, 41 , 665.
- 11 C. MASTERS, A. A. KIFFEN et J. P. VISSER, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98 , 1357.
- 12 M. E. EVANS et S. J. ANGYAL, Carbohydr. Res., 1972, 25 , 43.
- 13 S. J. ANGYAL, Aust. J. Chem., 1972, 25 , 1957.
- 14 S. J. ANGYAL, C. L. BODKIN et F. W. PARRISH, Aust. J. Chem., 1975, 28, 1541.
- 15 F. A. A. ELHAFEZ et D. J. CRAM, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74 , 5846.
- 16 R. A. KRETCHMER, J. Org. Chem., 1972, 37 , 2744.
- 17 M. SANZ-BURATA, J. IRRURE-PEREZ et S. JULIA -ARECHAGA, Afinidad, 1970, 27 , 714.