

ASPECT STEREOCHIMIQUE DE L'ELECTROREDUCTION D'INDENONES DISUBSTITUEES EN 2,3.

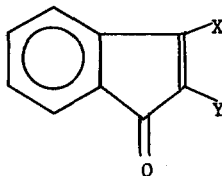
J. Sarrazin et A. Tallec

Laboratoire d'Electrochimie - Université de Rennes - BP 25A - 35031 - Rennes
France.

(Received in France 20 December 1976; received in UK for publication 28 March 1977)

Un certain nombre de travaux ont été consacrés à la stéréochimie de l'électroréduction de liaisons éthyléniques activées, en série acyclique (pour des mises au point récentes, cf. réf. 1,2). En ce qui concerne les dérivés cycliques, il n'existe, à notre connaissance, qu'un travail de CAMILLI, cité par FRY (2).

De tels composés pouvant apporter des renseignements sur les phénomènes intervenant à l'interface électrode-solution, nous avons étudié la stéréochimie de la réduction électrochimique de cyclènes. Dans la présente note, nous rapportons les résultats relatifs à des indénones disubstituées en -2,3 (tableau I) ; dans des conditions expérimentales bien définies, ces composés sont réductibles à 2e en indanones *cis* ou *trans* correspondantes.



N°	X	Y	Préparation
1	Ph	Ph	commercial, Aldrich
2	Ph	Me	(3,4)
3	Me	Ph	(3)
4	Me	Me	(3,5)

Tableau I

CONDITIONS DES ELECTROLYSES

Les électrolyses sont réalisées à potentiel contrôlé, sur cathode de mercure, dans la cellule décrite par MOINET et PELTIER (6) ; la température est voisine de 20°C. Compte tenu d'une possibilité d'isomérisation des indanones en cours d'électrolyse, les expériences sont effectuées sur des solutions de même concentration ($5 \cdot 10^{-3}$ M), de telle sorte que leurs durées soient comparables.

L'électrolyte-support est un mélange hydroalcoolique (cf. tableau III) dont l'acidité est fixée par l'utilisation des solutions aqueuses suivantes :

A : acide sulfurique normal

B : tampon chloracétique (pH = 2,8) : 0,5 M en $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ et en $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$

C : tampon acétique (pH = 4,7) : 0,5 M en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$

D : tampon ammoniacal (pH = 9,3) : 0,5 M en NH_3 et en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$.

Le potentiel, imposé à l'aide d'un potentiostat Tacussel PRT 20-2, est choisi après une étude polarographique préalable :

- En milieu acide, les polarogrammes de solutions concentrées d'indénones présentent deux vagues successives à 1e; l'obtention partielle de composés de duplication, peu stables, entraîne un mauvais rendement en indanone et rend les résultats stéréochimiques difficilement comparables. Par ailleurs, bien que les indanones soient électroactives dans ces milieux, la vague correspondante n'apparaît pas sur le polarogramme des indénones de départ ; une étude polarographique préalable des indanones est donc indispensable.

Le choix du potentiel de travail résulte de la nécessité d'éviter à la fois la duplication du stade de réduction à 1e et la réduction des indanones : ce choix est finalement très limité.

- En milieu ammoniacal, les polarogrammes des indénones présentent toujours une vague de réduction à 2e, suivie d'une vague correspondant à la réduction de l'indanone ; ces vagues sont suffisamment séparées pour qu'il soit alors possible d'envisager l'étude de l'influence du potentiel sur la stéréochimie des produits obtenus.

DOSAGE DES ISOMERES *cis* ET *trans* OBTENUS

Les dosages sont réalisés par intégration des signaux de RMN soulignés dans le tableau II. Les spectres de RMN sont enregistrés en solution dans le chloroforme deutérié, à l'aide d'un appareil Jéol MH 100.

Indénone	Indanone	δ (ppm) H-2	δ (ppm) H-3	J_{2-3} (Hz)	δ (ppm) Me	Référence
<u>1</u>	<i>cis</i>	<u>4,39</u> (d)	<u>5,02</u> (d)	8,1		(7)
	<i>trans</i>	<u>3,72</u> (d)	<u>4,48</u> (d)	4,8		
<u>2</u>	<i>cis</i>	<u>3,33</u> (qi)	<u>4,70</u> (d)	8,0	<u>0,82</u> (d)	(7)
	<i>trans</i>	<u>2,60</u> (dq)	<u>3,85</u> (d)	4,9	<u>1,33</u> (d)	
<u>3</u>	<i>cis</i>	4,0 (d)	3,7	7,4	<u>0,9</u> (d)	
	<i>trans</i>	3,3	3,3	4,8	<u>1,5</u> (d)	
<u>4</u>	<i>cis</i>	2,68	<u>3,47</u>	7	<u>1,13</u> (d); <u>1,17</u> (d)	(8)
	<i>trans</i>	<u>2,10</u>	2,87	5	<u>1,23</u> (d); <u>1,41</u> (d)	

Tableau II

La détermination de la stéréochimie des indanones issues de 3 repose sur les observations suivantes :

- RANFAING et coll. (9), après réduction en indanol, ont assigné la structure *cis* à l'isomère dont le spectre présente un doublet à 1,5 ppm et pour lequel les signaux H-2 et H-3 sont superposés. Cependant, le découplage des noyaux H-3 et H du groupement méthyl, par irradiation sélective à la fréquence de résonance des protons de CH₃, nous a permis de mesurer la constante de couplage J_{2-3} pour cet isomère : elle est de 4,8 Hz. Il nous paraît donc raisonnable d'attribuer à celui-ci la structure *trans*, la constante

de couplage pour l'autre isomère (dont le spectre présente un doublet à 0,9 ppm) étant égale à 7,4 Hz.

Cette interprétation est en accord avec celles relevées dans la littérature (10) pour les indanones issues de la réduction de 1, 2 et 4, ainsi qu'avec celle généralement donnée à l'influence des substituants X et Y dans le cas de cycles suffisamment plans et rigides (11).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

	Milieu	éthanol + A (pH≈0) (1/1)	éthanol + B (pH=2,8) (5/1)	éthanol + C (pH=4,7) (5/1)	éthanol + D (pH=9,3) (5/1)		
	Indénone						
$E_T(V)$	<u>1</u>	-0,80	-1,10	-0,90	-1,00		
n		2,0 e	2,0 e	2,1 e	2,1 e		
Rend ^t (%)		100	100	95	95		
% <i>cis</i> (±5)		100	90	0	0		
$E_T(V)$	<u>2</u>	-0,90	-1,20	-1,20	-1,20	-1,25	-1,35
n		1,9 e	1,9 e	2,1 e	2,0 e	2,0 e	2,0 e
Rend ^t (%)		90	90	95	100	100	100
% <i>cis</i> (±5)		60	90	80	35	50	60
$E_T(V)$	<u>3</u>	-0,91	-1,20	-1,33	-1,25	-1,35	
n		1,9 e	1,8 e	1,9 e	1,8 e	2,1 e	
Rend ^t (%)		90	80	90	80	95	
% <i>cis</i> (±5)		40	40	20	10	10	
$E_T(V)$	<u>4</u>	-0,98			-1,30	-1,40	
n		2,0 e			1,8 e	1,8 e	
Rend ^t (%)		100			80	80	
% <i>cis</i> (±10)		40			35	40	

Tableau III

Le tableau III résume les résultats obtenus. Pour chaque électrolyse, il précise successivement :

- le potentiel de travail E_T par rapport à l'électrode au calomel saturé ;
- le résultat n de la coulométrie ;
- le rendement global en indanone, calculé d'après le résultat coulométrique, en tenant compte des éventuelles réactions parasites (duplication, réduction très partielle de l'indanone) ; il est contrôlé par mesure polarographique, réalisée en fin d'électrolyse. La

précision est de l'ordre de 5%.

- le pourcentage d'indanone *cis* contenu dans le mélange des deux isomères obtenu par extraction à l'éther, après évaporation sous vide de l'éthanol. L'incertitude signalée prend en compte la reproductibilité des résultats expérimentaux et l'intégration des signaux RMN.

A la lecture de ce tableau, il apparaît que l'obtention d'indanone *cis* est favorisée par l'utilisation de milieux acides ; nous avons vérifié que dans ces conditions les deux stéréoisomères sont stables.

Au contraire, en tampon ammoniacal, l'isomère *cis* se transforme en isomère *trans*, thermodynamiquement plus stable ; dans le cas des indanones dérivant de 1 et 3 (comportant un substituant phényle en -2) la vitesse d'isomérisation est trop élevée pour que l'on puisse déduire de nos résultats la stéréochimie du produit formé à l'électrode. La transformation *cis* → *trans* est, par contre, beaucoup plus lente pour les indanones issues des composés 2 et 4 (comportant un substituant méthyle en -2). Il semble que l'électroréduction conduise alors à un mélange des deux stéréoisomères ; dans le cas de 2, le rendement en isomère *cis* est d'autant plus élevé que le potentiel de travail est plus cathodique.

L'interprétation de ces résultats nécessite la connaissance du mécanisme électrochimique et, en particulier, de la nature de l'espèce formée à l'électrode (cétone ou énol tautomère). Les résultats de cette étude, actuellement en cours, feront l'objet d'une publication ultérieure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. EBERSON, *Organic Electrochemistry*, edited by M.M. BAIZER, Marcel DEKKER INC, New-York, p. 879 (1973).
- (2) A.J. FRY, *Synthetic Organic Electrochemistry*, HARPER & ROW, Publishers, p. 243 (1972).
- (3) E.D. BERGMAN, A. HELLER, H. WEILER-FEILCHENFELD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 635 (1959).
- (4) E. BERGMAN, H. WEISS, *Ann.*, 480, 64 (1930).
- (5) H. BURTON, C.W. SHOPEE, *J. Chem. Soc.*, 1156 (1935).
- (6) C. MOINET, D. PELTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 690 (1969).
- (7) M. HISCOCK, G.B. PORTER, *J. Chem. Soc.*, B, 1631 (1971).
- (8) G. COMBAULT, L. GIRAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3715 (1970).
- (9) J. RANFAING, G. COMBAULT, L. GIRAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1048 (1974).
- (10) S.L. SPASSOV, D.M. MONDESHKA, *Compt. rend. Acad. Bulg. Sci.*, 26(5), 667 (1973).
- (11) L.M. JACKMAN, S. STERNHELL ; *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in organic Chemistry*, Pergamon Press, Second ed. (1969), p. 234.