

SUR LE CONTROLE ORBITALAIRE DE LA REDUCTION DES
CYCLOHEXANONES PAR LES LIAISONS EN β DU CARBONYLE

Claude AGAMI, Antoine KAZAKOS et Jacques LEVISALLES

Laboratoire de Chimie Organique , Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.,
Université Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 27 September 1977; received in UK for publication 6 October 1977)

Il est maintenant établi que de très nombreux facteurs contrôlent la stéréosélectivité de la réduction des cétones par les hydrures métalliques. Parmi ceux-là les facteurs orbitaux sont activement étudiés à l'heure actuelle¹⁻⁴. Dans le cas d'une cyclohexanone l'orbitale π^* du carbonyle peut en effet interagir avec les orbitales σ^* des liaisons C-H axiales^{2,4} (fig.1) et/ou des liaisons C-C en β du carbonyle^{1,3} (fig.2).

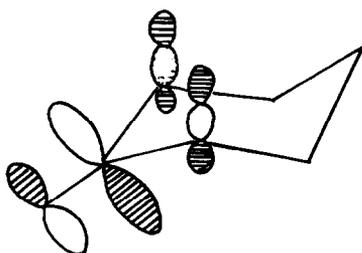


fig.1

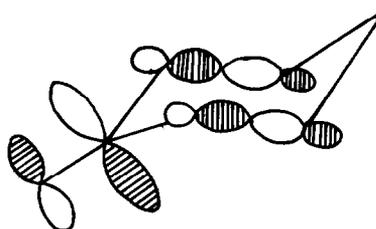


fig.2

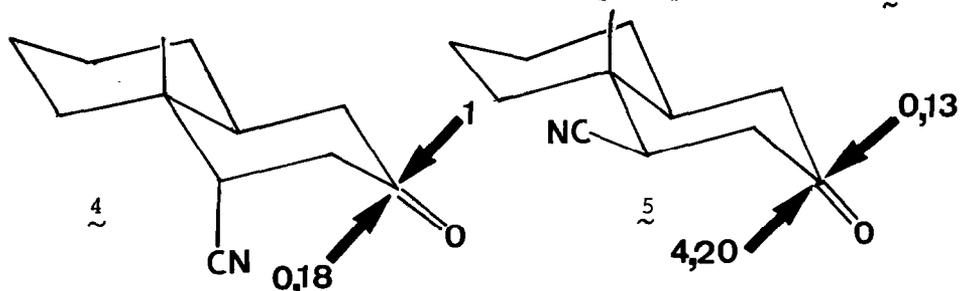
Nous rapportons ici des résultats stéréochimiques et cinétiques qui sont de nature à éliminer l'hypothèse d'un contrôle par les liaisons C-C. Il s'agit de la réduction par $\text{Li}(\text{t-BuO})_3\text{AlH}$ dans le THF à 20°C de cétones substituées en β par un groupe cyano dans les deux positions axiale ou équatoriale.

Le tableau suivant regroupe les résultats stéréochimiques :

CETONE	POSITION DU CN	ALCOOL AXIAL (%)
Cyano-1 α cholestanone-3 (5 α) <u>1</u>	axial	82
Cyano-1 β cholestanone-3 (5 α) <u>2</u>	équatorial	7
Cholestanone (5 α) <u>3</u>	-	9
Cyano-4 α méthyl-10 décalone-2 trans <u>4</u>	axial	85
Cyano-4 β méthyl-10 décalone-2 trans <u>5</u>	équatorial	3
Méthyl-10 décalone-2 trans <u>6</u>	-	5

Le groupement cyano en position équatoriale ne modifie donc pas la stéréosélectivité observée avec les cétones non substituées $\underline{3}$ et $\underline{6}$ correspondantes; en revanche, ce groupement en position axiale inverse la stéréosélectivité.

Ce même fait se retrouve dans les vitesses d'attaque sur chaque face. Une cinétique compétitive entre les cétones $\underline{4}$ et $\underline{5}$ conduit aux résultats suivants (la valeur 1 a été arbitrairement affectée à l'attaque équatoriale sur $\underline{4}$) :



Il a par ailleurs été établi que l'attaque équatoriale sur une cyclohexanone substituée en β par un CN axial (cétone du type $\underline{4}$) est notablement plus rapide que sur son homologue non substituée $\underline{5}$.

Il est hors de doute que la présence d'un groupe cyano sur une liaison C-C lui confère des propriétés électroniques particulières. Ces propriétés devant se retrouver que ce groupe soit axial ou équatorial, il est clair que la grande différence de réactivité entre les cétones $\underline{4}$ et $\underline{5}$ envers une attaque équatoriale (à encombrement stérique égal) est incompatible avec l'intervention orbitalaire d'une liaison C-C. De même, l'écart entre les réactivités des cétones substituées ou non par un CN axial s'explique par une influence de ces liaisons axiales (C-CN ou C-H) agissant par hyperconjugaison ou effet inductif à travers l'espace.

Ces résultats sont en parfait accord avec les théories récentes de NGUYEN TRONG ANH ² et d'ASHBY ⁴ sur le contrôle de la réduction par les liaisons C-H axiales. Une publication ultérieure regroupant ces faits et la mise en évidence d'une relation entre les longueurs de liaisons C-C en β et la stéréosélectivité des réductions ³ proposera une interprétation générale.

Les auteurs remercient le Dr M.CHEREST pour de fructueuses discussions.

1. J.KLEIN, Tetrahedron Letters, 4307 (1973); J.KLEIN, Tetrahedron, 30, 3349 (1974).
2. NGUYEN TRONG ANH, O.EISENSTEIN, J.M.LEFOUR et M.E. TRAN HUU DAU, J. Amer. Chem. Soc., 95, 6146 (1973); J.HUET, Y.MARONI-BARNAUD, NGUYEN TRONG ANH et J.SYDEN-PENNE, Tetrahedron Letters, 159 (1976); NGUYEN TRONG ANH et O.EISENSTEIN, Nouveau Journal de Chimie, 1, 61 (1977).
3. C.AGAMI, A.KAZAKOS et J.LEVISALLES, Tetrahedron Letters, 2035 (1975).
4. E.C.ASHBY et J.R.BOONE, J. Org. Chem., 41, 2890 (1976).
5. A.CALVET et J.LEVISALLES, Tetrahedron Letters, 2157 (1972); M.CHEREST et P.TACHEAU, Résultats inédits.