

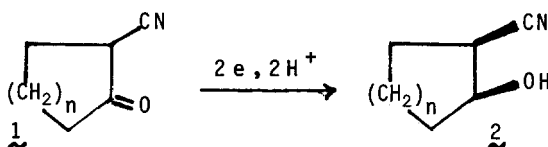
ASPECT STEREOCHIMIQUE DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE CYCLOALCANONES CONJUGUEES

Georges LE GUILLANTON

Laboratoire de Synthèse et Electrochimie organiques (ER CNRS n° 14)
 Université Catholique de l'Ouest
 Boite Postale 808 - 49005 ANGERS CEDEX (France)

(Received in France 4 April 1978; received in UK for publication 25 May 1978)

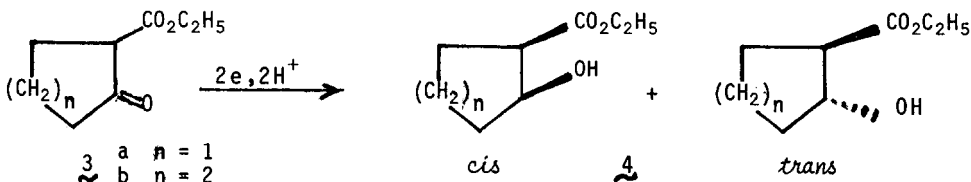
Nous avons montré¹ que la réduction électrochimique de cyano-2 cycloalcanones 1, en milieu aqueux sur nappe de mercure et à température ambiante, conduisait exclusivement aux *cis*-cyano-2 cycloalcanols 2 correspondants.



En vue de généraliser la stéréosélectivité de cette réaction, nous avons étendu la réduction aux éthoxycarbonyl-2 cycloalcanones 3, et, compte tenu des résultats obtenus, nous apportons aussi un complément d'information sur la réduction de la cyano-2 cyclopentanone 1 (n = 1) et confirmons la structure *cis* de l'alcool nitrile précédemment décrit. Ces esters β-cétoniques sont difficilement réductibles ; ils donnent une vague très mal définie² vers -2,15 -2,25 V.

Nous avons vérifié par spectrographie UV, que l'énolisation de ces esters β-cétoniques en milieu hydroalcoolique (25 % EtOH), est négligeable pour 3a et très faible pour 3b.

Les premiers essais de réduction (milieu Et₄NI 0,2 M) ont conduit à un mélange de *cis* et *trans* éthoxycarbonyl-2 cycloalcanols 4, avec d'assez bons rendements.



Nous avons identifié ces deux isomères 4 par comparaison avec les esters alcools préparés par réduction chimique des esters cétoniques 3, selon BERNATH³.

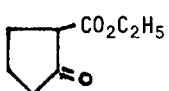
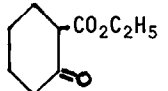
L'influence de la nature du cation de l'électrolyte et de la température a été envisagée en vue de rendre la réduction électrochimique plus stéréosélective.

Influence de la nature du cation de l'électrolyte.

SHONO⁴ et UTLEY⁵ ont déjà publié des résultats concernant la stéréochimie de la réduction électrochimique de cétones cycliques. UTLEY en particulier a montré que certains cations : Mg^{++} , Zn^{++} pouvaient conduire exclusivement à un seul isomère.

Dans le tableau I nous indiquons les pourcentages respectifs des isomères *cis* et *trans* obtenus par électrolyse des éthoxycarbonyl-2 cyclopentanone 3a et éthoxycarbonyl-2 cyclohexanone 3b dans les conditions suivantes : température 19-20° C, 16 cm² pour la surface de la nappe de mercure, concentration en électrolyte 0,2 M, concentration en substrat 0,12 M, milieu eau-éthanol 75-25. A la fin de l'électrolyse on extrait le mélange réactionnel au chlorure de méthylène, élimine le solvant et dose dans le résidu obtenu les isomères formés par chromatographie en phase vapeur⁶.

Tableau I

						
potentiel de travail	- 2,1 V (vs ECS)			- 2,2 V		
cation de l'électrolyte	Et_4N^+	Li^+	Mg^{++}	Et_4N^+	Li^+	Mg^{++}
Faraday/mole ⁷	1,34	1,83	1,4	1,55	1,6	1,58
Rendement en alcool-esters <u>4</u> isolé ⁸	58 %	38 %	25 %	70 %	58 %	46 %
% <i>cis</i>	90	92	91	45	81	90
% <i>trans</i>	10	8	9	55	19	10

En présence d'ions Mg^{++} il se forme également des produits de duplication en quantité importante : 75 % à partir de 3a, 35 % à partir de 3b.

L'influence du cation de l'électrolyte n'est clairement mise en évidence que lors de la réduction de l'éthoxycarbonyl-2 cyclohexanone 3b; Mg^{++} favorise la formation du *cis*-éthoxycarbonyl-2 cyclohexanol.

Influence de la température.

Pour un électrolyte donné (Et_4NI 0,2 M), aux potentiels de travail indiqués dans le tableau I nous avons réalisé plusieurs réductions à des températures différentes, en opérant dans une cellule thermostatée, et déterminé le pourcentage des isomères *cis* et *trans* formés, par chromatographie en phase vapeur. Les résultats obtenus sont indiqués respectivement dans les tableaux II et III pour l'éthoxycarbonyl-2 cyclopentanone 3a et pour l'éthoxycarbonyl-2 cyclohexanone 3b.

Tableau II
réduction de l'éthoxycarbonyl-2 cyclopentanone 3a

température °C de la réaction	- 6°	0	19	30	50	65	80
Faraday/Mole	1,20	1,21	1,34	1,6	1,5	1,71	1,44
alcool-ester obtenu	<i>cis</i> 96	<i>cis</i> 90	<i>cis</i> 90	<i>cis</i> 73	<i>cis</i> 62	<i>cis</i> 46	<i>cis</i> 29
	<i>trans</i> 4	<i>trans</i> 10	<i>trans</i> 10	<i>trans</i> 27	<i>trans</i> 38	<i>trans</i> 54	<i>trans</i> 71

Tableau III
réduction de l'éthoxycarbonyl-2 cyclohexanone 3b

température °C de la réaction	- 6°	0	19	33	50	80
Faraday/Mole	1,07	1,07	1,55	1,4	1,48	1,65
alcool-ester obtenu	<i>cis</i> 65	<i>cis</i> 52	<i>cis</i> 45	<i>cis</i> 44	<i>cis</i> 27	<i>cis</i> 15
	<i>trans</i> 35	<i>trans</i> 48	<i>trans</i> 55	<i>trans</i> 56	<i>trans</i> 73	<i>trans</i> 85

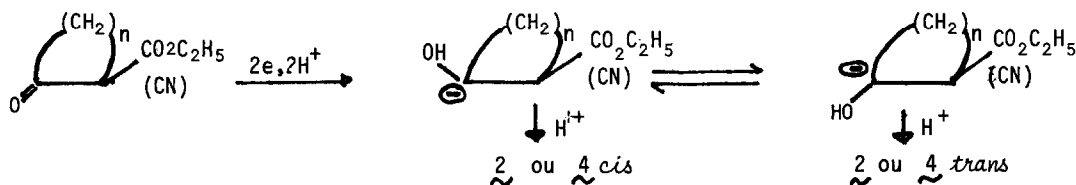
L'influence de la température est donc très importante ; une élévation de celle-ci favorise la formation de *trans* éthoxycarbonyl-2 cycloalcanol, sans toutefois permettre de l'obtenir à l'état pur.

Nous avons vérifié que la variation du pourcentage des deux isomères était bien liée à la réaction électrochimique et non à une simple épimérisation dans le milieu réactionnel, car la composition d'un mélange des deux alcool-esters *cis* et *trans* ne varie pas après chauffage dans un milieu identique à celui de l'électrolyse et pendant un temps égal à la durée de celle-ci.

Compte tenu de ces résultats obtenus avec les esters cétoniques, nous avons effectué une électrolyse de la cyano-2 cyclopentanone en milieu LiCl 0,25 M (potentiel de travail -1,90 V) à la température de 80° C. Nous avons obtenu, avec un rendement de 82 %, le cyano-2 cyclopentanol ($E_{16}=132-136^\circ$) constitué de 45 % d'isomère *cis* et 55 % d'isomère *trans* (dosage par CPV). Le RMN ^{13}C permet aussi le dosage⁹ et nos résultats, en bon accord avec ceux obtenus pour les *cis* et *trans* méthyl-2 cyclopentanoils¹⁰, confirment la structure *cis* de l'isomère unique que nous avons précédemment isolé¹. Donc, les nitriles β -cétoniques subissent également l'effet de température mais il est moins marqué que dans le cas des esters.

Pour expliquer cette influence de la température nous proposons l'interprétation suivante. La cétone se présente sur la nappe de mercure de telle sorte que le groupement électronégatif (ester ou nitrile) se trouve repoussé le plus loin possible de l'électrode. Après échange de deux électrons et d'un proton il se forme intermédiairement un alcool anion qui initialement aura la stéréochimie "*cis*". L'isomérisation de cet alcool anion pourra se faire à condition qu'il ne fixe pas trop rapidement un proton ; elle sera évidemment favorisée par une élévation de température qui conduira à la structure "*trans*", thermodynamiquement plus stable. Lorsque la cétone est conjuguée avec un groupement nitrile la protonation intervient rapidement ce qui explique pourquoi, à la température de 80° C, on n'obtient que 55 % d'isomère *trans*. A partir des esters β -cétoniques la protonation doit être moins rapide et

on constate que l'isomérisation du radical-anion est plus facile en série cyclohexanique, car initialement la fonction ester se trouve dans le plan de la fonction cétonique et l'énergie requise pour effectuer la transformation est moins grande qu'en série cyclopentanique.



Les résultats détaillés de la réduction des esters β -cétoniques seront publiés ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. LE GUILLANTON et M. LAMANT, *Nouv. J. Chim.*, **2**, 157, (1978).
2. Conditions polarographiques : polarographe Radiometer PO4 équipé du dispositif DLT1. $C = 10^{-3}$ M ; milieu eau-éthanol 90/10 ; électrolyte Et_4NI , 0,1M.
3. G. BERNATH, Gy. GONDOS, P. MARAI et L. GERA, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **74** (4), 471 (1972) ; von H. JANCKE, G. ENGELHARDT, G. BERNATH, Gy. GONDOS et M. TICHY, *J. prakt. Chem.*, **317**, (6), 1005 (1975).
4. T. SHONO et M. MITANI, *Tetrahedron*, **28**, 4747 (1972).
5. J.P. COLEMAN, R.J. KOBYLECKI et J.H.P. UTLEY, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 109 (1971). J.P. COLEMAN, R.J. HOLMAN et J.H.P. UTLEY, *J. chem. Soc. Perkin II*, 879 (1976). R.J. HOLMAN et J.H.P. UTLEY, *J. chem. Soc. Perkin II*, 884 (1976).
6. Chromatographe en phase vapeur GIRDEL 75 FD2, colonne acier inox diamètre 3,175 mm., longueur 1,5 m., carbowax 20 M ; température du four 150° C ; température de l'injecteur et du détecteur 210° C ; pression de l'azote 0,5 bar. - L'isomère *cis* a un temps de rétention plus faible que l'isomère *trans*.
7. Le nombre de Faradays consommés, nettement inférieur à 2 dans certains cas, s'explique par l'instabilité des esters β -cétoniques dans le milieu réactionnel devenant basique.
8. Ce même milieu basique transforme également une partie de l'ester alcool obtenu, en acide alcool, ce qui contribue également à une diminution du rendement.
9. Spectres enregistrés sur l'appareil VARIAN XL 100 du Laboratoire de Chimie Organique Physique (Professeur G.J. MARTIN) de la Faculté des Sciences de Nantes ; solvant CDCl_3 , référence interne TMS.

Résultats en ppm : *Trans*-cyano-2 cyclopentanol : 122,134 (CN), 76,688 (C_1), 37,151 (C_2), 33,930 et 28,738 (C_3-C_5), 22,241 (C_4).
Cis-cyano-2 cyclopentanol : 120,768 (CN), 72,991 (C_1), 36,252 (C_2), 33,748 et 28,209 (C_3-C_5), 21,995 (C_4).
10. G.L. LEMIERE, R.A. DOMMISSE et F.C. ALDERWEIRELDT, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **86** (9), 737 (1977).