

RÉDUCTION DES MONOACÉTATES D'ÉNOL DES MÉTHYL-2 ET PHÉNYL-2 CYCLOHEXANEDIONES-1,3
EN MONOACÉTATES ALLYLIQUES ET CYCLOPENTANIQUES PAR LE ZINC ET HCl DANS L'ÉTHÉR
ANHYDRE

Irène Elphimoff-Felkin[✉] et Miguel Urrea
Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.,
91190 Gif-sur-Yvette, France.

Abstract: Unlike the Clemmensen reduction of non-enolisable β -diketones, the reduction of the title acetoxy-enones does not involve the intermediate formation of cyclopropanediols.

Il est connu depuis longtemps que la réduction des β -dicétones par le zinc et l'acide chlorhydrique peut donner lieu à un réarrangement du squelette carboné (1). En ce qui concerne les β -dicétones non énolisables, on sait qu'elles sont réduites tout d'abord en cyclopropanediols (isolables sous forme de diacétates en présence d'anhydride acétique) et que les produits transposés proviennent de l'ouverture ultérieure de ces cyclopropanediols (2) (3).

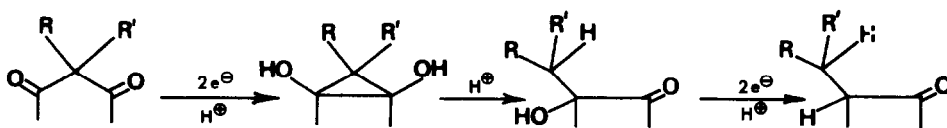


Schéma 1

En revanche, en ce qui concerne les β -dicétones énolisables, qui sont également réduites avec réarrangement, il n'est toujours pas établi si leurs tautomères énoliques conduisent eux aussi à des cyclopropanediols, ou s'il existe dans ce cas une autre voie de réduction pouvant mener aux produits transposés (1) (12).

Dans l'espoir de mieux comprendre le mécanisme de telles cyclisations, il nous a paru intéressant de préciser le comportement de ces tautomères énoliques dans les conditions de la réaction de Clemmensen. Nous avons donc réduit les monoacétates énoliques 1a et 1b par le zinc amalgamé et un léger excès d'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre à -20° , tout d'abord en présence

d'anhydride acétique (4a).

Contrairement à la réduction des β -dicétones non énolisables, la réduction des acétates énoliques 1a et 1b en présence d'anhydride acétique ne conduit pas aux acétates de cyclopropanediols (5). Le produit principal de ces réductions (Schéma 2) est un mélange d'acétates allyliques 3 et d'oléfines 4. Les proportions relatives de ces composés varient avec le temps, du fait que les oléfines 4 proviennent d'une réduction ultérieure des acétates 3 (4b). Les seuls produits bicycliques formés (30 à 40% du mélange) sont les monoacétates cyclopropaniques 5 (4a) (6).

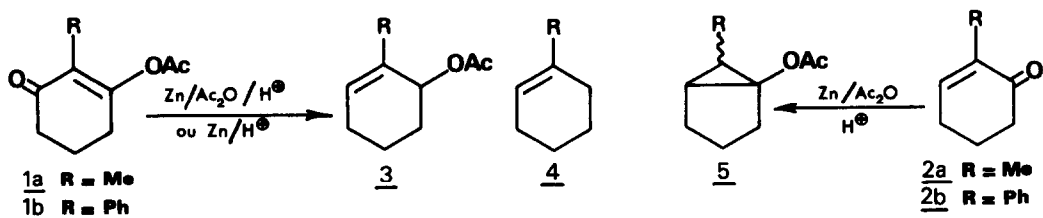


Schéma 2

Ces résultats, obtenus en présence d'anhydride acétique, sont très semblables à ceux obtenus à partir des cétones éthyléniques 2a et 2b dans les mêmes conditions (4a) (6), tout se passant comme si la réduction de 1 avait lieu par l'intermédiaire des cétones éthyléniques 2. Cependant, les résultats obtenus en réduisant 1a et 1b en absence d'anhydride acétique montrent qu'il n'en est rien. En effet, la réduction de 1a et 1b, en absence d'anhydride acétique, conduit principalement aux mêmes composés 3, 4 (qui en dérive) et 5. En d'autres termes, ces réductions en absence d'anhydride acétique s'effectuent en grande partie (8) avec conservation du groupe acétyle et donc, dans cette mesure, sans passer par l'intermédiaire d'une cétone éthylénique.

Il semble clair devant ces faits que la réduction des acétates énoliques 1 doit conduire, dans un premier stade, aux composés 6 (7) (Schéma 3) instables en présence d'acide et capables, d'une part, de se transformer en cétones éthyléniques 2 et d'autre part, d'être réduits en acétates 3 et 5. La transformation des β -hydroxy acétates d'énol 6 en cétones éthyléniques 2 est analogue à celle, déjà bien connue, des β -hydroxy éthers d'énol qui donnent naissance très rapidement aux cétones éthyléniques en milieu acide (9). Quant à la réduction du même intermédiaire 6 en 3 et 5, qui est en compétition avec la formation de cétone éthylénique 2, elle peut être représentée de la manière suivante (Schéma 3).

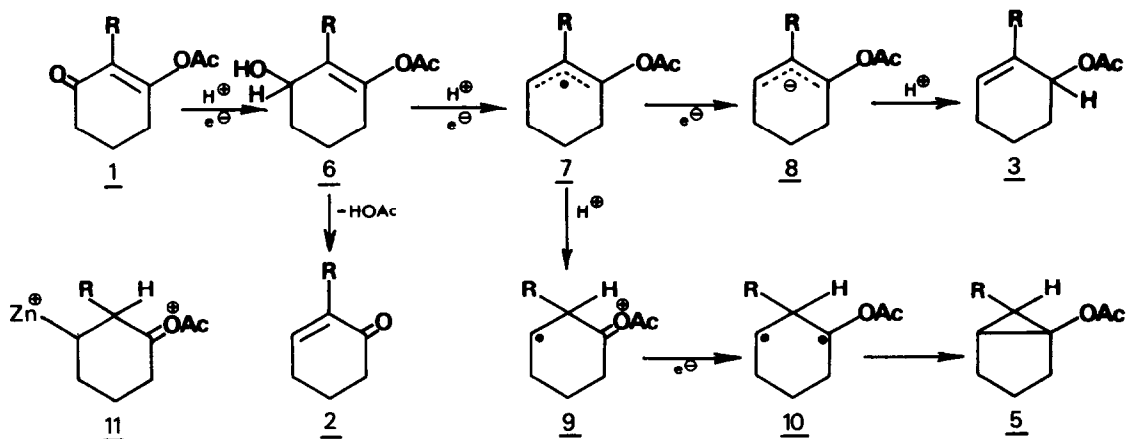


Schéma 3

D'une façon analogue à la réduction des alcools allyliques simples (4b), la réduction de 6 fournirait tout d'abord le radical allylique 7. Celui-ci, à son tour, peut être soit réduit en anion allylique 8, conduisant après protonation à l'acétate allylique 3 (10), soit protonné d'abord pour former 9, lequel sera réduit ensuite en biradical 10, précurseur de l'acétate bicyclic 5. Il faut cependant remarquer que ce mécanisme radicalaire de cyclisation, analogue à celui déjà proposé pour la formation de cyclopropanols à partir des cétones éthyléniques telles que 2 (4a), n'est pas le seul possible. On peut envisager la formation, à la surface du métal, d'un précurseur organozincique de type homoénolate tel que 11, analogue à ceux qui se formeraient lors de la réduction de certaines cétones halogénées en cyclopropanols (11). Les données expérimentales ne permettent pas actuellement de distinguer ces deux possibilités. Une troisième possibilité, à savoir la cyclisation de l'anion allylique 8 en cyclopropanol, semble très peu probable dans ce cas (cf. réf. 6).

En conclusion, nos résultats montrent que les dérivés énoliques des β-dicétones ne sont pas réduits en cyclopropanediols par le réactif de Clemmensen (12); leur réduction peut cependant donner lieu à la formation de produits transposés par l'intermédiaire de cyclopropanols.

Bibliographie et renvois

1. J.G.St.C. Buchanan et P.D. Woodgate, Quart.Rev., 1969, 23, 522.
2. E. Wenkert et E. Kariv, Chem.Comm., 1965, 570.
3. T.J. Curphey, C.W. Amelotti, T.P. Layloff, R.L. McCartney et J.H. Williams, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91, 2817.
4. I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, (a) Tetrahedron Letters, 1969, 3045 et Tetrahedron, 1975, 31, 2781; (b) Tetrahedron, 1977, 33, 511.
5. Nous n'avons pas non plus isolé de diacétate cyclopropanique en réduisant la méthyl-2 cyclohexanedione 1-3 dans les mêmes conditions mais seulement les composés 3, 4 et 5. Cette dicétone est très peu soluble et se transforme peu à peu en acétate d'énol 1a, beaucoup plus soluble.
6. C.W. Jefford et A.F. Boschung, Helv.chim.Acta, 1976, 59, 962.
7. Signalons que la réduction sélective de 1a en 6a par NaBH₄ n'a pas pu être réalisée. N.K. Levchenko, G.M. Segal et I.V. Torgov, Izvest.Akad.Nauk. S.S.S.R. Ser.Khim., 1974, 2757.
8. Le pourcentage relatif des acétates bicycliques 5 est plus faible en absence d'anhydride acétique. Il ne dépasse pas 20% pour 5a et 10% pour 5b. On décèle également en CPG les cétones éthyléniques 2a et 2b et leurs produits de réduction.
9. Cf. M. Stiles et A.L. Longroy, J.Org.Chem., 1967, 32, 1095 et ref.cit.
10. On sait que les anions allyliques, suivant leur structure et la nature du cation, peuvent réagir avec les électrophiles exclusivement ou de préférence sur C_α ou sur C_γ (cf. D.A. Evans, G.C. Andrews et B. Buckwalter, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 5560 et N.C. Still et T.L. Macdonald, ibid., 1974, 96, 5563). Dans notre cas, la protonation de l'anion allylique 8 aurait exclusivement lieu sur C_α avec formation de 3.
11. D.H.R. Barton, N.K. Basu, R.H. Hesse, F.S. Morehouse et M.M. Pechet, J.Amer.Chem.Soc., 1966, 88, 3016; E. Cros, I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, C.R.Acad.Sci., Série C, 1978, 286, 261.
12. Il a déjà été proposé que, dans la réduction électrochimique des β-dicétones énolisables, seule la forme dicétonique est capable d'être réduite en cyclopropanediol (cf. J. Armand et L. Boulares, Canad.J.Chem., 1976, 54, 1197). Une publication récente, parue lorsque ce travail était achevé, décrit la réduction de plusieurs β-dicétones énolisables dans des conditions voisines des nôtres (B.R. Davis, G.W. Rewcastle et P.D. Woodgate, J.C.S.Perkin I, 1979, 2815). Les auteurs concluent également que la forme énolique n'est pas réduite en cyclopropanediol. Signalons que ces auteurs n'ont pas obtenu d'acétate bicyclique en réduisant l'acétate d'énol de la diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3.

(Received in France 10 December 1979)