

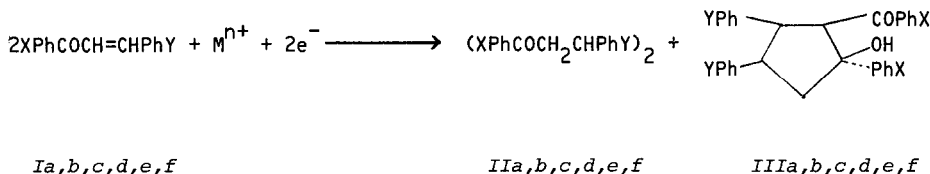
ELECTRO-HYDRODIMERISATION D'ENONES EN PRESENCE
 DE SELS METALLIQUES

Jacques BERTHELOT*, Catherine GUETTE, Françoise FOURNIER
 et Daniel DAVOUST

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, UA455, Université P.
 et M. CURIE, 4 Place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05.

ABSTRACT : The electrochemical reduction of para substituted 1,3 phenylpropenone in DMF-TBABr in the presence of Li^+ , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} leads to two hydrodimers in high yields with total lack of polymerisation.

L'électroréduction duplicative d'énones en milieu aprotique (DMF-TBABr) a déjà suscité quelques travaux du fait d'applications potentielles en synthèse (1a,b). Mais les résultats étaient en général médiocres à cause d'une importante résinification. Celle-ci, comme nous l'avons montré avec la chalcone peut être inhibée si l'électrolyse est assistée de sels métalliques (2), ce qui permet d'obtenir avec de bons rendements deux hydrodimères : ϵ -dicétonique et β -cétolcyclopentanique. Nous avons voulu généraliser cette réaction pour des chalcones diversement substituées en para sur leurs phényles et de plus nous avons tenté d'orienter sélectivement selon la nature du métal ou du substituant fixé en para, la formation de l'un de ces hydrodimères tout en supprimant totalement les polymérisations. Le choix des cations métalliques, guidé par la solubilité de leurs chlorures s'est porté, outre Li^+ , sur des éléments de la première série de transition : Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} .



- a) X=MeO, Y=H b) X=H, Y=OMe c) X=Me, Y=H d) X=H, Y=Me e) X=Br, Y=H
 f) X=H, Y=Cl. X et Y sont toujours en para.

En polarographie, toutes ces chalcones présentent dans ce milieu deux vagues de réduction dont seule la première, monoélectronique, nous a intéressés. Les $E_{1/2}$ respectifs de ces premières vagues (3) sont indiqués dans le tableau II. L'action du cation, maximum pour des quantités équimoléculaires cétone-métal, se traduit par un simple déplacement de cette vague vers des potentiels plus positifs sans qu'apparaisse le système $\text{M}^{n+}/\text{M}(\text{O})$. Le nickel présente la seule exception ; seule, la simple additivité des systèmes est observée.

Les électrolyses préparatives (4) ont été conduites à un potentiel correspondant au palier de la vague de réduction du "complexe" cétone-cation (Tableau II) et dans des conditions d'équimolécularité énone-sel métallique (5×10^{-3} mole dans 70 ml de DMF-0,1 M en TBABr). En fin de réaction, déterminée par polarographie, le mélange obtenu est hydrolysé puis extrait à l'éther. Après évaporation du solvant le résidu est séparé par chromatographie préparative (C.P.), (5). Les coulométries confirment pour tout métal un échange monoélectronique et indiquent que les chalcones se réduisent totalement après passage d'1 F/mole, (sauf avec Ni^{2+} ou il faut 3F/mole). Toutes ces électrolyses permettent d'obtenir exclusivement et avec de bons rendements les hydrodimères II et III (électrochimiquement neutres dans ces conditions), en supprimant totalement des polymérisations.

Les bilans réactionnels en produits isolés et purs sont rassemblés dans le tableau II. Ces chalcones se comportent différemment suivant le métal ; si la réaction est parfois très sélective (Ia en présence de Fe^{2+} ou Ib avec Co^{2+} par exemple), il s'avère malheureusement difficile pour l'instant de rationaliser ces résultats. En présence de Ni^{2+} , II et III sont accompagnés d'une importante résinification (Les électrolyses sont effectuées au E_1 de $\text{Ni}^{2+} = -1,2\text{V}$ moins négatif que celui des énones seules). Une interaction, faible, existe donc et permet la réduction de ces chalcones à un potentiel moins négatif que leur potentiel de réduction initial. Les α -dicétones méso II sont des produits en général connus (6a,b). Les β -cétols cyclopentaniques III sont des produits nouveaux dont les structures ont pu être déterminées par RMN¹H à haut champ (500 MHz) (7) dans C_6D_6 (leur solubilité est trop faible dans les autres solvants). Nous avons pu attribuer tous les pics, mesurer toutes les constantes de couplage et par application de la règle de Karplus déterminer que, par exemple, le β -cétol IIIa (tableau I) a la structure proposée Figure I, avec une configuration cis au niveau notamment des carbones portant les groupes hydroxyle et carbonyle. Son spectre IR en solution diluée dans CCl_4 confirme cette structure (γ_{OH} chélaté = 3590 cm^{-1}), sa masse moléculaire et son caractère d'hydrodimère étant fournis par son spectre de masse.

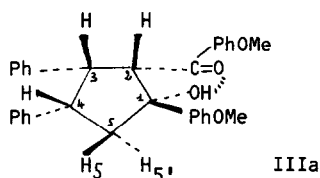
TABLEAU I

Valeurs des δ (ppm) des ^1H du cycle à 5 chaînons (IIIa)

: OH	: H_2	: H_3	: H_4	: H_5	: H_5'
: 6,1	: 4,53	: 4,41	: 3,69	: 2,88	: 2,82
: d.	: d.	: d. de d.	: 6 raies	: 4 raies dédoublées	: d. ded.
: $J_{\text{OH}-5}=1$: $J_{2-3}=12$: $J_{3-2}=12$: $J_{4-3}=10$: $J_{5-4}=11$: $J_{5',-4}=6$
:	:	: $J_{3-4}=10$: $J_{4-5}=11$: $J_{5-5',}=15$: $J_{5',-5}=15$
:	:	:	:	:	:
: (J exprimés en Hz)	:	:	: $J_{4-5',}=6$: $J_{5-\text{OH}}=1$:
:	:	:	:	:	:

Les β -cétols IIIb,c,d,e,f sont constitués par un mélange d'isomères cis et trans au niveau des carbones 1 et 2 du cycle (8). Seuls les isomères III d ont été séparés par C.P..

FIGURE I



Leurs spectres RMN¹H et IR permettent de les distinguer et de leur attribuer les configurations cis ($J_{2-3}=12\text{Hz}$, γ_{OH} chélaté = 3590 cm^{-1}) et trans ($J_{2-3}=7\text{Hz}$, γ_{OH} non chélaté = 3685 cm^{-1}). En revanche les β -cétols trans IIIb,d,e,f visibles en CCM, s'isomérisent très rapidement sur C.P. en les produits cis chélatés correspondants, seuls isolés.

Un mécanisme permettant d'expliquer ces réactions de réduction duplicative doit prendre en compte pour chaque hydrodimère formé les facteurs orbitaux et les données électrochimiques (notamment en voltammétrie cyclique) (9). En outre la présence nécessaire du cation métallique est en faveur d'une interaction acido-basique. L'ensemble de ces facteurs permettra sans doute d'expliquer la sélectivité observée selon les cas. Cette étude est en cours.

TABLEAU II

Electrolyses des énones en présence des sels métalliques

énone	$E_{\frac{1}{2}}(V)$	assistée de	Li ⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
<u>Ia</u>		$-E_{\frac{1}{2}}(V)$	1,34	1,4	1,4	1,42	1,42	1,45	*
	-1,45	$-E(V)$ imposé	1,40	1,45	1,45	1,45	1,60	1,60	1,25
		<u>IIa</u> (%)	11	15	78	-	12	12	6
		<u>IIIa cis</u> (%)	63	65	-	90	70	75	35
<u>Ib</u>		$-E_{\frac{1}{2}}(V)$	1,35	1,39	1,38	1,41	1,42	1,46	*
	-1,46	$-E(V)$ imposé	1,40	1,45	1,45	1,45	1,60	1,60	1,25
		<u>IIb</u> (%)	-	15	10	5	-	-	3
		<u>IIIb</u> (%) (§)	75	65	75	85	85	90	25
<u>Ic</u>		$-E_{\frac{1}{2}}(V)$	1,30	1,35	1,35	1,38	1,38	1,43	*
	-1,43	$-E(V)$ imposé	1,40	1,40	1,40	1,45	1,45	1,55	*
		<u>IIc</u>	40	20	80	15	25	20	20
		<u>IIIc</u> (§)	50	55	5	75	65	70	50
<u>Id</u>		$-E_{\frac{1}{2}}(V)$	1,30	1,35	1,35	1,35	1,37	1,39	*
	-1,39	$-E(V)$ imposé	1,38	1,40	1,40	1,40	1,50	1,50	1,25
		<u>IIId</u>	14	25	15	40	48	30	34
		<u>IIIId cis</u>	34	48	45	46	30	34	34
	<u>IIIId trans</u>	25	-	25	-	14	22	20	
<u>Ie</u>		$-E_{\frac{1}{2}}(V)$	1,20	1,28	1,28	1,28	1,32	1,32	*
	-1,34	$-E(V)$ imposé	1,30	1,35	1,35	1,35	1,40	1,40	1,25
		<u>IIe</u>	25	15	70	5	5	15	10
		<u>IIIe</u> (§)	60	65	-	75	70	65	40
<u>If</u>		$-E_{\frac{1}{2}}(V)$	1,20	1,29	1,30	1,30	1,35	1,35	*
	-1,35	$-E(V)$ imposé	1,30	1,35	1,35	1,35	1,45	1,45	1,25
		<u>IIIf</u>	5	10	15	5	-	-	5
		<u>IIIIf</u> (§)	75	70	65	70	80	75	30

(*) : additivité des 2 systèmes ; (§) : cis-trans ; tous les $E_{\frac{1}{2}}$ (EC S) sont obtenus pour un mélange ($10^{-3}M$ énone + $10^{-3}M M^{n+}$).

Toutes ces électrolyses ont un taux de conversion de 100 %.

Les rendements sont ceux des produits purs, isolés et cristallisés.

Références et notes :

- 1) a. M.M.Baizer, *Organic Electrochemistry* Ed, M.M.Baizer, M.Dekker, New-York, 1973, chap.19, p.679, et références citées.
b. M.M.Baizer, *Tetrahedron*, 1984, 40, 935.
- 2) F.Fournier, J.Berthelot et J.-J.Basselier, *Tetrahedron*, 1985, 41, 5667.
- 3) Les E_p sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel-KCl saturé en utilisant un polarographe PAR 174A.
- 4) Elles sont réalisées sous argon, à 20°, avec un potentiostat PAR 173 muni d'un coulomètre PAR 179 sous agitation et sur cathode de mercure. L'anode est un disque de platine.
- 5) Sur gel de silice fluorescente MERK PF-254 ; éluant : mélange éther-pentane de compositions variées.
- 6) a. Beilstein, *Handbuch der Organische Chemie*, EVII, 3^e suppl., Springer Verlag, Berlin, 1956, 3937 (IIa,IIb), 4435 (IIc,IIId). b. IIe : F=280°, IR (KBr) : 1680 ; SM (70eV) : 578-6-4(M⁺), 185-1(b.) ; RMN (DMSO, TMS) : les protons des carbones 2,3,4,5 de la dione forment un système complexe AA'B₂B'₂ de 2,8 à 3,7 ppm, J₂₋₃=10Hz, J_{3-2'}=3, 2Hz, J_{2-2'}=17Hz, 18H aromatique (7à7,8ppm). II f : F=256°, IR (KBr) : 1680 ; SM : 490-88-86(M⁺), 105(b.) ; RMN (DMSO TMS) : système complexe (comme IIe) de 2,7 à 3,8 ppm, J₃₋₂=10Hz J_{3-2'}=3Hz, J_{2-2'}=17Hz et 18H aromatiques (7,1 à 7,85 ppm).
- 7) WM(500) Bruker, centre de spectrochimie, Université Paris VI.
- 8) III ont tous une analyse en accord avec la valeur théorique ; IR (CCL₄) : ν_{OH} vers 3590cm⁻¹ et ν_{C=O}=1640cm⁻¹ sauf IIId trans (3685,1660cm⁻¹) ; SM (70eV) : M⁺=10% du pic de base (toujours C₁₀H₁₄O⁺).
RMN : outre les 18H aromatiques, les substituants Me ou OMe, (ppm) et J(Hz) :
II Ib : 5,59(OH,d) ; 4,53 (H₂,d) ; 4,33 (H₃,d.de d.) ; 3,61 (H₄,6 raies) ; 2,88 (H₅ d.de d.) ; 2,77 (d.de d.H_{5'}) ; J₂₋₃=J₃₋₂=12,2 ; J₃₋₄=J₄₋₃=10,3 ; J₄₋₅=J₅₋₄=11,4 ; J_{4-5'}=J_{5'-4}=6 ; J_{5-5'}=14,4 ; J_{OH-5}=1.
De même, II Ic : 5,87 ; 4,55 ; 4,4 ; 3,67 ; 2,87 ; 2,81 ; J respectifs : 12,1 ; 10 ; 10,7 ; 5,8 ; 14,3 ; 1.
II Id cis : 5,6 ; 4,56 ; 4,4 ; 3,66 ; 2,9 ; 2,8 ; J : 12 ; 10,1 ; 11,1 ; 6,1 ; 14,3 ; 1.
II Id trans : 1,55 (OH) ; 4,70 ; 4,24 ; 4,02 ; 3,28 ; 2,10 ; J : 7 ; 10,6 ; 12,6 ; 5,6 ; 12,6.
II Ie : 5,66 ; 4,51 ; 4,2 ; 3,8 ; 2,9 ; 2,7 ; J : 12,1 ; 10,4 ; 11,5 ; 6 ; 14,5 ; 0,5.
II If : 5,39 ; 4,4 ; 4,15 ; 3,7 ; 2,8 ; 2,61 ; J : 12,3 ; 10,3 ; 11,4 ; 6,1 ; 14,2 ; 0,5.
- 9) J.M.Savéant, *Acta.Chim.Scand.*, 1983, B37, 365.

(Received in France 20 January 1987)