

Règles Concernant la Stéréochimie de L'Hydrogénation Catalytique

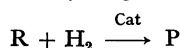
Eric BROWN et Michel RAGAUT

Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, Centre Universitaire,
Route de Laval, 72000, Le Mans, France

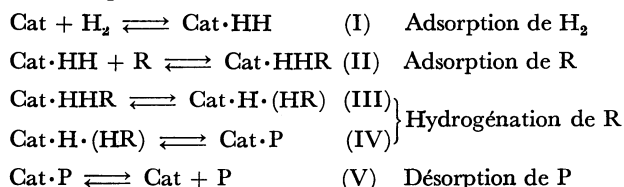
(Reçu, 4, Mai 1973)

The rule of maximum compactness is put forward as a guide for establishing the stereochemistry of catalytic hydrogenation in many cases. This rule complements the well-known Auwers-Skita rule.

La réaction globale d'hydrogénation catalytique:



est généralement la résultante des processus élémentaires I à V ci-après:¹⁻³⁾



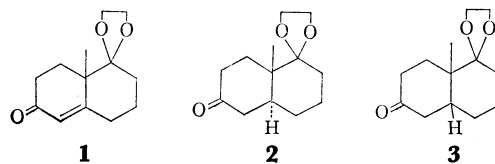
Bien que l'on puisse souvent prévoir plusieurs composés hydrogénés P stéréoisomères (4 au maximum), l'expérience montre que l'hydrogénation catalytique est une réaction d'une grande stéréospécificité et que l'on obtient dans de nombreux cas un produit P unique résultant d'une addition *cis* d'hydrogène. Cette observation a conduit à admettre que le réactif R s'adsorbe sur le catalyseur par la face la plus dégagée et que, dans l'étape suivante, deux atomes d'hydrogène adsorbés viennent attaquer la molécule R par cette même face, conduisant ainsi à un composé *cis* dihydrogéné. Cette règle de l'encombrement catalytique d'Auwers-Skita,⁴⁻⁸⁾ si elle a le mérite de la simplicité, souffre malheureusement dans la pratique de nombreuses limitations, ainsi que nous l'illustrerons par la suite.

Pour interpréter et expliquer la stéréochimie des produits P obtenus par hydrogénation catalytique, les théories d'Auwers, Skita⁴⁻⁶⁾ et de leurs successeurs^{1-3,7,8)} considèrent uniquement les étapes d'adsorption (I) et (II) et de réduction (III) et (IV), sans se préoccuper des facteurs qui influent sur l'étape (V) de désorption du produit final P. Un tel point de vue est sans doute trop restrictif, ainsi que nous allons tenter de le montrer maintenant.

Nous pouvons admettre, avec Langmuir,⁹⁾ que dans Cat·HHR, le solvant utilisé, l'hydrogène et le réactif R sont fixés par physisorption (liaisons de van der Waals) et chimisorption, en formant une couche monomoléculaire à la surface du catalyseur. Les processus de sorption II et de désorption V sont certainement lents et imposent leur vitesse à la réaction globale d'hydrogénation. La désorption du produit P sera facilitée si ce dernier occupe sur le catalyseur une surface plus réduite que l'ensemble initial (R+2H), car ainsi les interactions de van der Waals avec les autres molécules adsorbées seront plus faibles qu'au départ. De plus, P aura d'autant moins d'affinité pour le catalyseur qu'il sera moins plan et que ses groupements fonctionnels polaires ou insaturés seront moins accessibles, par suite de la diminution corrélative du

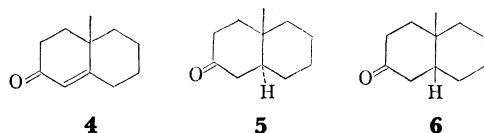
nombre des liaisons (de van der Waals, essentiellement) entre P, le catalyseur et les autres molécules adsorbées. Ainsi donc, plus P sera "recroquevillé" sur lui-même et plus ses groupements fonctionnels seront "masqués", plus le processus V de désorption, et par conséquent la réaction globale d'hydrogénation seront rapides. Ces arguments conduisent à énoncer la règle suivante qui modère la règle d'Auwers-Skita trop souvent mise en défaut: "Lorsque l'hydrogénation catalytique (effectuée en milieu neutre) d'un composé polycyclique insaturé est susceptible de conduire à plusieurs isomères saturés, il se forme de préférence l'isomère dans lequel les groupements fonctionnels polaires ou riches en électrons (π) sont le plus masqués et par conséquent le moins aptes à former des complexes avec le catalyseur et les molécules adsorbées sur ce dernier". Dans la plupart des cas habituels, cette règle pourra s'énoncer plus simplement de la façon suivante ("Règle de la compacité maximum"): "L'hydrogénation catalytique en milieu neutre d'un composé polycyclique insaturé conduit de préférence à l'isomère saturé le plus compact et le plus *gauche* compatible avec les exigences thermodynamiques". Exprimée sous cette forme, la règle précédente permet de comprendre pourquoi l'hydrogénation catalytique des doubles liaisons carbone-carbone conduit presque toujours aux composés hydrogénés *cis*, que la double liaison initiale soit en position intra- ou juxta-nucléaire. Cependant, si la molécule R de départ est très volumineuse, l'hydrogénation ne modifiera que peu la compacité et on doit s'attendre à obtenir l'isomère d'hydrogénation le plus stable.

Les quelques exemples suivants nous paraissent significatifs et de nature à illustrer ce qui précède. La règle d'Auwers-Skita prévoit la formation de la cétone thermodynamique *trans* 2, par hydrogénation catalytique

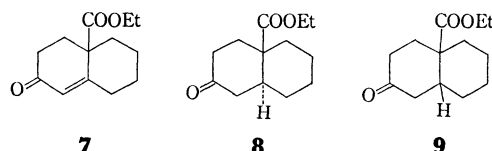


de la cétone éthylénique 1, du fait d'une arrivée *trans* (supposée) de l'hydrogène par rapport au méthyle angulaire. En réalité, nous avons obtenu presque exclusivement la cétone saturée *cis* 3, laquelle est nettement plus compacte que son isomère *trans* 2.¹⁰⁾

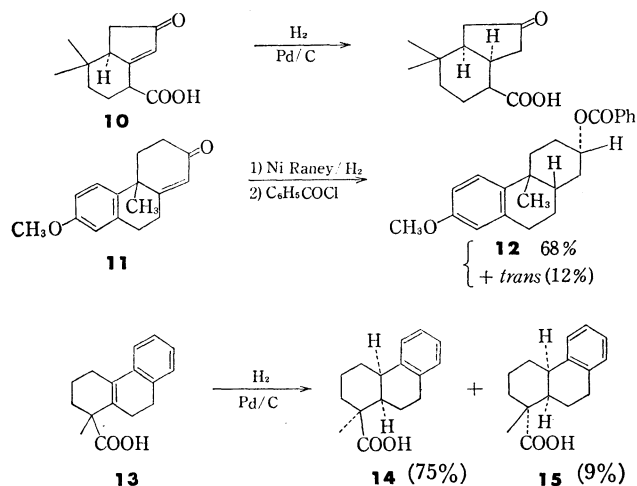
De même, l'hydrogénation catalytique de la méthyl octalone-2 4 devrait conduire à la cétone saturée *trans* 5, toujours selon la règle d'Auwers-Skita. En fait, là encore, on obtient essentiellement la cétone *cis* 6, qui est plus compacte.¹¹⁾



L'hydrogénation catalytique suit un autre cours si le méthyle angulaire de l'octalone **4** est remplacé par un groupement fonctionnel polaire. Ainsi, l'ester **7** fournit par hydrogénation le composé *trans* **8**,¹²⁾ dans lequel la fonction ester est plus masquée que dans l'isomère *cis* **9** correspondant.

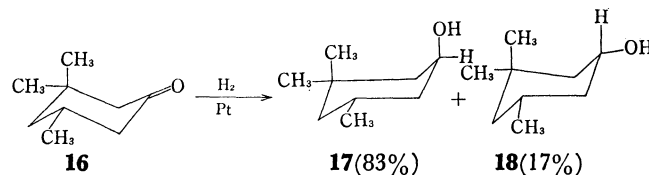


Dans les exemples suivants, nous constatons que l'hydrogénation catalytique de l'indénone **10**,¹³⁾ de la phénanthrone **11**¹⁴⁾ et de l'hexahydrophénanthrène **13**¹⁵⁾ suivent bien la règle de la compacité maximum. Ainsi, l'hydrogénation du composé **11** conduit à une phénanthrone **12** à jonction *cis* alors que la règle d'Auwers-Skita laisserait prévoir un composé à jonction *trans*.



Le composé **13**, quant à lui, est susceptible de fournir par hydrogénation catalytique deux composés à jonction *cis* **14** et **15**. En fait, Ghatak et ses collaborateurs ont obtenu essentiellement l'isomère **14** dans lequel le groupement CO_2H occupe la position *endo*. L'examen des modèles moléculaires nous a montré que dans le composé **14**, le groupement CO_2H peut former des liaisons hydrogène avec le cycle aromatique, ce qui a pour effet de rendre ce composé plus compact que ses trois autres isomères possibles, et en particulier que son isomère **15**.

Pour en terminer avec cet exposé, nous allons donner un exemple qui a été souvent cité avant nous dans divers ouvrages¹⁶⁻¹⁸⁾ pour illustrer la règle d'Auwers-Skita:



L'hydrogénation sur platine de la cyclohexanone **16** fournit principalement l'alcool axial **17**. Si la formation de **17** suit bien la règle d'Auwers-Skita, il est manifeste qu'elle suit également la règle de la compacité maximum car **17** est plus compact que son isomère équatorial **18**.

Nous tenons à remercier les professeurs D. H. R. Barton, P. F. Casals et J. M. Conia pour les conseils qu'ils nous ont donnés à l'occasion de ce travail.

Bibliographie

- 1) I. Horiuti et M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 1164 (1934).
- 2) F. G. Gault, J. J. Rooney et C. Kemball, *J. Catal.*, **1**, 255 (1962).
- 3) W. R. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3788 (1962).
- 4) D. von Auwers, *Ann.*, **420**, 91 (1920).
- 5) A. Skita, *Chem. Ber.*, **53**, 1792 (1920).
- 6) A. Skita et W. Faust, *Chem. Ber.*, **64**, 2878 (1931).
- 7) R. P. Linstead, W. E. Doering, S. B. Davis, P. Levine et R. R. Whetstone, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1985 (1942) (et publications suivantes).
- 8) J. H. Brewster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 6361 (1954).
- 9) G. Ardit, "Technologie chimique industrielle," Eyrolles, Paris (1968), Tome 2, p. 171.
- 10) E. Brown et M. Ragault, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1927.
- 11) W. G. Dauben, J. B. Rogan et E. J. Blanz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 6384 (1954).
- 12) W. G. Dauben, R. C. Tweit et R. L. MacLean, *ibid.*, **77**, 48 (1955).
- 13) M. Miyano et C. R. Dorn, *J. Org. Chem.*, **37**, 268 (1972).
- 14) R. E. Ireland et L. N. Mander, *J. Org. Chem.*, **34**, 142 (1969).
- 15) U. R. Ghatak, N. R. Chatterjee, A. K. Banerjee, J. Chakravarty et R. E. Moore, *J. Org. Chem.*, **34**, 3739 (1969).
- 16) H. O. House, "Modern Synthetic Reactions," W. A. Benjamin, New York (1965), p. 17.
- 17) W. Carruthers, "Some Modern Methods of Organic Synthesis," Cambridge University Press, London (1971), p. 315.
- 18) J. Mathieu et R. Panico, "Mécanismes Réactionnels en Chimie Organique," Hermann, Paris (1972), p. 686.