

OLIGOMERISATIONS ELECTRO-ASSISTEES—I

UN REEXAMEN DE LA REDUCTION DE LA CHALCONE EN MILIEU APROTIQUE

F. FOURNIER,* J. BERTHELOT et J.-J. BASSELIER

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, CNRS U.A. 455, Université Pierre et Marie Curie,
Bâtiment F, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Received in France 17 July 1984)

Résumé—L'électroréduction, sur cathode de mercure, de la chalcone en milieu DMF anhydre conduit selon la nature du contre-ion présent en solution, soit à un trimère tricétonique cyclique (TBA^+), jamais encore observé, et dont la configuration a été déterminée; soit à des hydrodimères (Li^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+}) antérieurement signalés dont nous avons pu pour la première fois résoudre la structure. Une étude complète de la répartition des produits en fonction du contre-ion a été menée.

Abstract—The electroreduction of 1-3 diphenylpropenone (chalcone) in anhydrous DMF, on a mercury pool, leads to a new trimer compound or some classical hydrodimers. The former was obtained with TBA^+ as a counter ion and its configuration completely solved. The latter were obtained in the presence of Li^+ , Cr^{3+} or Mn^{2+} and their structures were determined unambiguously for the first time. In all cases the influence of the counter ion on the distribution of products was reported.

La réduction électrochimique des composés carbonylés a suscité de nombreux travaux du fait de ses applications potentielles en synthèse. Mais leur intérêt est souvent compensé par la trop grande variété des chemins réactionnels et par un manque de généralité même au travers d'une série de composés homologues.¹

Parmi les essais effectués en vue de rendre la réaction plus sélective on peut citer le recours à un milieu d'électrolyse aprotique. L'utilisation du DMF comme solvant en présence d'un sel d'ammonium quaternaire comme électrolyte indifférent permet, par exemple d'obtenir une grande étendue de la zone d'électroactivité, une bonne séparation des potentiels de réduction correspondant aux différents transferts électroniques et une durée de vie plus grande des radicaux chargés ou non et des ions formés.

Malheureusement, dans le cas des cétones aromatiques les électrolyses effectuées dans ce milieu conduisent à une résinification très importante. En revanche le recours à l'addition de cations métalliques Cr(III) ^{2,3} ou Mn(II) nous avait donné de bons résultats puisque nous observions l'hydrodimérisation des cétones aromatiques en supprimant totalement la résinification.⁴⁻⁶ Pour quelques cétones α - β éthyléniques, il a été montré que cette résinification peut être partiellement inhibée par addition d'un donneur de protons au cours de l'électrolyse (acide acétique par exemple),⁷ par l'utilisation de LiClO_4 comme sel de fond⁸ avec comme inconvénients dans ce dernier cas une diminution de la zone d'électroactivité et une moins bonne séparation des transferts électroniques successifs.

Il était donc tentant d'effectuer la réduction de cétones α - β éthyléniques en présence de tels cations métalliques. Nous présentons ci-dessous les résultats concernant la chalcone 1 qui offre l'intérêt d'une part d'avoir déjà été soumise à différentes études électrochimiques^{7,9,10} d'autre part d'être substituée par des phényles qui la rendent moins sensible à la polymérisation et qui ne sont pas concernés par une réaction chimique concurrente comme peuvent l'être des restes én-

olisables. Ainsi lors de la réduction électrochimique de la phényl-1 éthyl-3 propénone-3, le reste éthyle sous forme énolisée participe à la réduction et des résultats nouveaux sont constatés.¹¹

Nous nous sommes attachés au cours de ce travail à dresser un bilan aussi complet que possible de tous les produits isolables et à une détermination précise de leur structure, ces informations étant préalables à toute discussion de mécanisme.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les structures des produits isolés sont représentées sur la Fig. 1 et dans le Tableau 1 figurent les résultats d'une série d'électrolyses préparatives. Ces électrolyses ont été menées jusqu'à disparition complète du produit de départ et dans tous les cas nous avons vérifié que les produits isolés étaient électrochimiquement inertes dans les conditions utilisées. La nature même des produits obtenus demande quelques commentaires que nous effectuerons en nous assistant de la Fig. 2. Nous y avons représenté les coefficients orbitaux et les niveaux d'énergie des Orbitales Moléculaires (OM) de l'acroléine A et de l'acroléine protonée AH^+ ¹² en admettant pour une discussion qualitative qu'elles représentent assez bien la chalcone complexée par un métal. Nous admettons aussi que la description du radical anion A^- et du radical neutre AH^\bullet est qualitativement réalisée en assimilant les orbitales Simplement Occupées (SO) du radical aux plus Basses Vacantes (BV) de l'espèce non réduite. Enfin nous considérerons qu'un radical réagira par sa SO sur la SO d'un autre radical ou bien soit sur la BV soit sur la HO (orbitale moléculaire la plus Haute Occupée) des espèces A et AH^+ , la régiosélectivité pouvant être gouvernée par les charges et les coefficients orbitaux.¹³ Nous avons aussi supposé, en accord avec les observations électrochimiques détaillées plus loin, que la première étape de la réduction était monoélectronique. Nous avons ainsi expliqué nos résultats en utilisant une approche faisant appel à la méthode des perturbations.

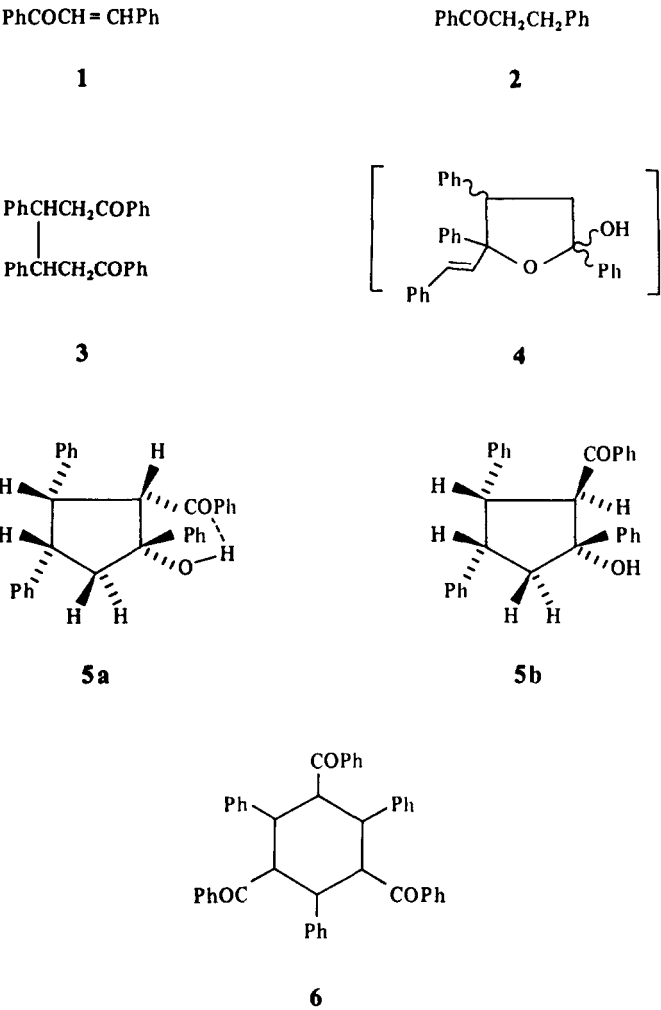


Fig. 1.

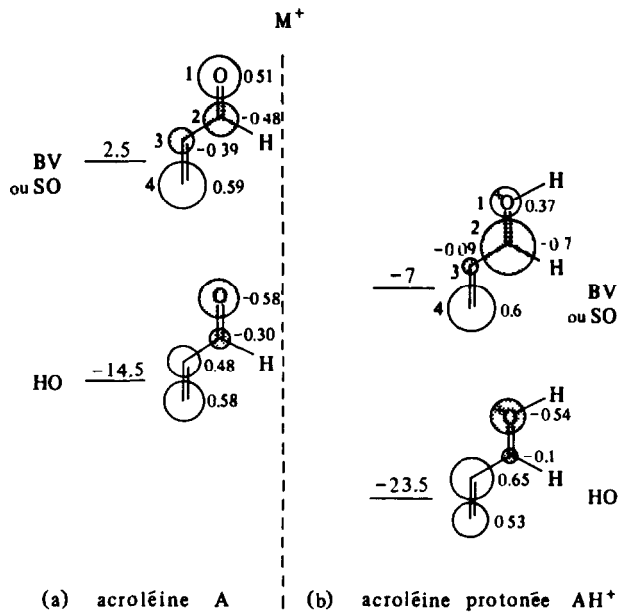


Fig. 2. Energies des orbitales frontières et coefficients des orbitales atomiques dans le cas de l'acroléine et de l'acroléine protonée.

Tableau 1. Résultats des électrolyses préparatives

Electrolyses ^a de $C_6H_5COCH=CHC_6H_5$ $7 \cdot 10^{-2}$ M	E_{imp} (V)	Nombre d'électrons par molécule réduite	Produits (%)				
			2	3	5	4	6
DMF-TBABr 0.1 M	-1.50	0.2	—	—	—	—	64
DMF-Li ⁺ 0.1 M	-1.50	1.1	—	—	92	—	
DMF-TBABr 0.1 M	-1.30	1.2	4	20	59	—	
Cr ³⁺ $7 \cdot 10^{-2}$ M					45		
DMF-TBABr 0.1 M	-1.35	1.2	8	—	14	—	
Mn ²⁺ $7 \cdot 10^{-2}$ M					31	19	
$E_{1/2}$ (ECS)					29		
1ère vague de réduction					5a - 1.70 V		-1.96 V suivi
					5b - 1.71 V		de
							-2.11 et -2.26 V

^a Dans toutes les électrolyses, le taux de conversion est de 100%, les rendements indiqués sont ceux des produits effectivement isolés et cristallisés.

Description des produits

Trimère 6. La formation d'un composé de ce type n'avait pas été observée jusqu'ici. Il se forme à raison de 60% lors de l'électrolyse dans le DMF en présence de TBABr (avec un rendement faradique très supérieur à un) à côté de résines. Cette résinification est souvent qualifiée de polymérisation sans qu'il puisse être précisé si la polymérisation affecte la cétone éthylénique initiale ou une espèce réduite. L'obtention de 6 qui est un trimère de la cétone de départ et sa stéréochimie apportent peut-être d'intéressantes informations sur le phénomène. On remarquera en effet que les carbones

benzyles 1, 3 et 5 possèdent la même configuration et que le carbone phényle 4 possède une configuration différente des carbones 2 et 6. On peut rendre compte de la formation de 6 en considérant (Fig. 3) qu'un radical R[•] formé lors de l'électrolyse attaque une molécule neutre. Cette attaque aura lieu (Fig. 2(a)) sur le sommet 4 de la BV correspondant au plus gros coefficient orbitalaire (une attaque sur la HO aurait la même régiospécificité).

Du fait de la configuration trans de la cétone initiale le radical résultant R₁[•] aura la stéréochimie indiquée Fig. 3. Une courte réaction en chaîne conduira au

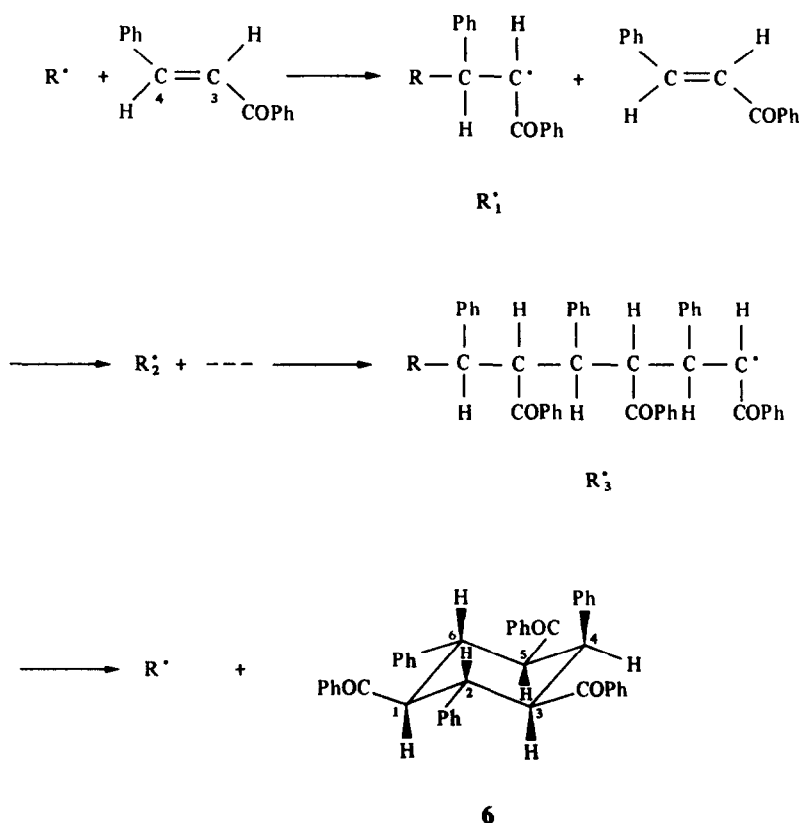


Fig. 3.

radical R_3 et une terminaison de la chaîne peut s'effectuer par cyclisation de R_3 , l'expulsion de R provoquant l'inversion de configuration du carbone correspondant (carbone 4 dans le composé 6).

Le composé 6 est donc un oligomère de la cétone éthylénique et sa présence même conforte l'hypothèse que les résines observées parallèlement correspondent à des polymérisations. En effet, avec un groupe éthyle en α du carbonyl, l'oligomérisation conduit à un composé de structure différente (dimère au lieu de trimère) du fait de la participation de la molécule énoalisée à la réduction.¹¹ Néanmoins tout ceci reste en accord avec la littérature¹⁴ qui montre qu'en milieu très anhydre le mécanisme de réduction qui prédomine est celui du couplage radical anion-molécule neutre.

Hydrodimère dicétonique 3 (isomère méso). C'est un produit normalement attendu soit dans la réaction par doublement du radical $A^{\cdot-}$ sur les sommets 4 (régiospécificité la plus favorable en fonction des charges et des facteurs orbitaux) soit par attaque du radical $A^{\cdot-}$ sur la BV de la molécule A, les sommets 4 et 4' étant encore les sommets favorisés par les facteurs orbitaux. Le choix entre ces deux hypothèses (doublement de $A^{\cdot-}$ ou attaque de $A^{\cdot-}$ sur A) ne pourra être fait qu'à l'aide d'une étude électrochimique.¹⁷

Il faut noter que la dimérisation du radical AH^{\cdot} devrait se faire selon la Fig. 2(b), par les sommets 2 et 2' conduisant au glycol biséthylénique non observé dans le cas de la chalcone mais rencontré dans d'autres cas.¹⁵

Benzoylcyclopentanols 5a et 5b. Ces produits correspondent formellement à la cétoélisation en milieu basique de la dicétone 3. Nous avons montré que cette dicétone n'était pas leur précurseur dans les électrolyses étudiées: elle reste inchangée dans tous les milieux correspondants et ne se cétoélise que dans des conditions "extrêmement" basiques (DMF- H_2O 90:10 + soude, 24 h à température ambiante).

Par ailleurs il convient de noter que le cétoél 5b est probablement le produit cinétique de la réaction car il s'isomériserait extrêmement facilement en le produit chélaté 5a qui est le seul composé isolé lorsqu'on ne prend pas de précautions suffisantes au cours du traitement. Les proportions de 5a et 5b fournies Tableau 1 ne sont donc données qu'à titre indicatif.

Comme on le constate, dans les cétoéls 5 les liaisons qui se sont formées entre les deux molécules initiales intéressent les sommets 4 et 4' d'une part et les sommets 3 et 2' d'autre part. Si on admet la validité du modèle de la Fig. 2 et que l'on considère que le radical initiateur est de type AH^{\cdot} il réagira effectivement par le sommet 2. Mais il est peu vraisemblable qu'il se lie à un sommet 3 celui-ci étant manifestement peu réactif tant sur le plan des charges que sur le plan orbitalaire. On est donc amené à penser que la réaction débute par la formation de la liaison 4-4'. Ceci s'accorde avec l'hypothèse d'une attaque d'une espèce $A^{\cdot-}$ sur une espèce A ou $A^{\cdot-}$. A noter aussi que la stéréochimie relative des sites 4-4' est bien la même dans les cétoéls que dans la réaction qui donne naissance à l'hydrodimère dicétonique 3.

Les cétoéls 5 sont obtenus de façon sélective et en rendement élevé (90%) dans le cas de la chalcone lorsque l'électrolyse est conduite en présence de Li^+ . Ce sont des conditions réputées donner l'hydrodimère dicétonique⁸ mais l'étude de la chalcone et celle de la phényl-1 éthyl-3 propénone-3¹¹ montrent que malheureusement une généralisation est difficile.

On notera que les données électrochimiques (cf.

paragraphe suivant) s'accordent bien avec l'hypothèse d'une réaction débutant par l'attaque du radical anion $A^{\cdot-}$ sur une molécule neutre.¹⁶ Elles ne fournissent pas d'indications sur les étapes ultérieures: fixation de Li^+ , fixation d'un deuxième électron, cyclisation. On peut simplement supposer que c'est la fixation du cation (ou du proton dans le cas de l'addition continue d'un acide) qui se fait en premier: elle faciliterait du fait entre autres d'une moindre répulsion électrostatique la fixation d'un deuxième électron et inhiberait ainsi la possibilité d'une oligomérisation radicalaire. Il convient de noter que si la réaction de dimérisation est rapide on n'observera qu'une vague à 1 électron. La haute stéréosélectivité de la réaction fournirait sans doute des indications sur les autres étapes mais il conviendrait dans les quelques exemples connus de formation de cétoéls de déterminer avant tout la structure du produit cinétique de la réaction pour vérifier si le cas de 5b est propre à la seule chalcone.

Hydrodimères furanniques 4. La RMN montre que l'électrolyse fournit un mélange d'au moins trois diastéréoisomères que leur fragilité interdit de séparer par chromatographie, la tautomérie cycle—forme ouverte venant en outre aggraver la complexité du mélange. Ces produits résultent d'une liaison entre le pôle 2 d'une molécule et le pôle 4' d'une deuxième. D'après la Fig. 2 cette constatation élimine l'hypothèse d'une dimérisation radicalaire si ce n'est celle de l'attaque du pôle 4 de la SO d'un radical anion sur le pôle 4 de la SO d'un radical complexé. Au passage soulignons qu'aucune considération stéréochimique ne peut permettre de préciser l'ordre qui a prévalu de la fixation d'un proton (ou cation) et d'un électron pour conduire au radical complexé.

Une autre possibilité est celle de l'attaque (pôle 2) du radical complexé sur la BV (pôle 4) d'une molécule neutre. Nous écarterons l'éventualité de l'attaque de deux espèces qui doivent être simultanément peu abondantes: le radical anion (pôle 4) et la molécule complexée réagissant par sa BV (pôle 4).

ETUDE ELECTROCHIMIQUE

Les mesures ont été effectuées par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) à double jonction, l'électrolyte support étant une solution de bromure de tétrabutylammonium (TBABr) 0.1 M dans le diméthylformamide. La voltammétrie cyclique a été réalisée avec un balayage triangulaire de potentiel, la vitesse de balayage variant entre 5 et 500 mV/sec.

En polarographie, la chalcone présente deux vagues de réduction; nous nous sommes intéressés uniquement à la première vague. Cette vague ($E_{1/2} = -1.39$ V) correspond à l'échange d'un électron comme le montre la comparaison avec le polarogramme de la fluorénone dont la première vague est monoélectrique. En voltammétrie cyclique cette vague est de nature irréversible pour des vitesses de balayage inférieures à 0.5 V/sec, valeur à partir de laquelle on commence à voir apparaître un courant retour.

(a) Etude des mélanges chalcone-cation métallique

Polarographie. L'action du cation métallique se traduit par un simple déplacement de la première vague de réduction de la chalcone vers des potentiels plus positifs. Très important dans le cas d'un excès de Li^+ (chalcone 10^{-3} M, $LiClO_4$ 0.1 M, $E_{1/2} = -1.19$ V),

l'effet est maximum pour des quantités équimoléculaires chalcone-cation métallique dans le cas de Mn(II) ($E_{1/2} = -1.30$ V) et Cr(III) sans qu'apparaisse jamais les systèmes M(II)/M(0). Par contre, dans le cas du chrome, le système est perturbé par la présence du système Cr(III)/Cr(II), la vague de réduction de la chalcone étant comprise entre les 2 systèmes Cr(III)/Cr(II) et Cr(II)/Cr(0); de ce fait la nouvelle vague observée est mal définie et sa hauteur peu significative.

Après l'équimolécularité, l'excès de cation métallique, se traduit par la simple superposition au polarogramme précédent de la vague de réduction du système M(II)/M(0).

Voltammétrie cyclique. Avec Li^+ , un premier pic de réduction irréversible à toute vitesse de balayage ($v \leq 500$ mV/sec).

Avec Cr^{3+} ou Mn^{2+} , à 100 mV/sec, l'addition de quantités croissantes du cation métallique entraîne l'apparition d'un nouveau pic (qui remplace progressivement le premier pic de réduction de la chalcone) dont la hauteur va croissant tout en se déplaçant légèrement vers des potentiels moins négatifs. A l'équimolécularité l'intensité de ce nouveau pic, de nature irréversible, semble correspondre à une réaction électrochimique monoélectrique. Un excès de cation métallique, ne modifie plus la position du nouveau pic, mais fait croître légèrement sa hauteur, les pics de réduction propres au système du cation métallique ne réapparaissent pas. Dans tous les cas, pour ce premier pic de réduction, une variation linéaire du potentiel de pic avec $\log v$ est observée (Tableau 2).

(b) *Électrolyses préparatives à potentiel contrôlé*

Les électrolyses préparatives ont été réalisées au potentiel de réduction de la première vague de la chalcone dans les différentes conditions envisagées. Les résultats consignés dans le Tableau 1 font apparaître l'influence du cation métallique au niveau des produits obtenus, ainsi que son action inhibitrice de la réaction de polymérisation.

Avec Li^+ , contrairement aux données de la littérature,⁸ il n'y a pas formation de dimère cétonique, mais uniquement le cétole 5 sous les 2 formes 5a et 5b; la réduction est sélective.

Avec Mn^{2+} , on note la formation d'un composé nouveau hydroxy-4 furannique.

En milieu très anhydre, la réduction se fait avec un rendement faradique supérieur à 1. En présence d'un cation métallique, l'intensité du courant d'électrolyse

en fonction du nombre de coulombs consommés décroît linéairement sur 1 Faraday (Fig. 4). Avec Cr(III), il faut comptabiliser en début d'électrolyse un Faraday supplémentaire nécessaire à la réduction du chrome(III) en chrome(II).

Pour tenter d'analyser le mécanisme de réduction de la chalcone en présence de sels métalliques, nous avons enregistré des polarogrammes ou des voltammogrammes sur des échantillons prélevés en cours d'électrolyse et ramenés à des concentrations de 10^{-3} M.

Avec Mn^{2+} , l'observation est facile en polarographie, il y a décroissance régulière de la hauteur de la première vague de la chalcone. Cette vague disparaît complètement à 1 F et il reste alors la vague de réduction du système Mn(II)/Mn(0) de hauteur sensiblement moitié de celle du même système seul en solution 10^{-3} M.

Avec Cr^{3+} , en voltammétrie cyclique, on constate la décroissance régulière du pic du complexe jusque 2 F. A 2 F, on retrouve le voltammogramme correspondant à l'électrolyse d'une solution de chrome(III) seul après passage de 2 F.

(c) *Conclusion*

En présence d'un cation métallique, la chalcone se comporte très différemment des cétones aromatiques déjà étudiées:⁴⁻⁶ en polarographie, à l'équimolécularité, les vagues de réduction propres au cation métallique disparaissent et de même en voltammétrie cyclique, les pics correspondant au cation métallique disparaissent.

Enfin les électrolyses préparatives sont réalisées au palier de la première vague de réduction très avancée de la chalcone, avec une coulométrie précise de 1 F par mole de cétole.

L'ensemble de tous ces résultats est en faveur d'une interaction de type acido-basique. Le radical anion formé étant stabilisé par le cation ("paire d'ions") sans pouvoir préciser s'il y a d'abord eu fixation d'un électron puis du cation métallique ou inversement. Cette hypothèse est étayée par chromatographie du catholyte sur couche mince de silice, en cours d'électrolyse: seule la chalcone non encore réduite migre, les produits formés n'étant pas élués et n'apparaissant jamais à leur R_f respectif tant que l'hydrolyse n'a pas eu lieu. En conséquence, la protonation se ferait au moment de l'hydrolyse libérant les produits organiques formés de leurs complexes organométalliques.

Tableau 2. Résultats obtenus par voltammétrie cyclique

DMF-TBABr, 0.1 M	E_{pc_1} $V^{ECS} = 100$ mV/sec (V)	$\frac{\partial E_{pc_1}}{\partial \log v}$ (mV)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, 10^{-3} M	-1.43	-22
Cr^{2+} , 10^{-3} M	-1.70	0
Mn^{2+} , 10^{-3} M	-1.60	-20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, 10^{-3} M		
Cr^{3+} , 10^{-1} M	-1.26	-22
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, 10^{-3} M		
Mn^{2+} , 10^{-3} M	-1.33	-38
DMF- LiClO_4 , 0.1 M		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, 10^{-3} M	-1.19	-32

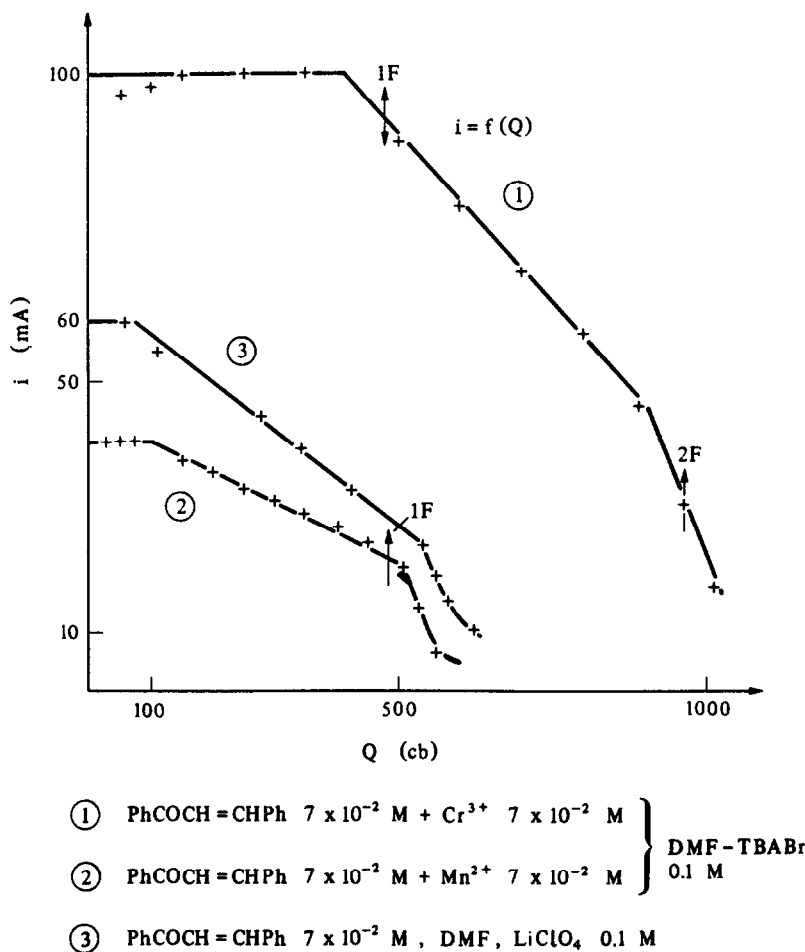


Fig. 4.

Avec Li^+ , où un seul produit **5** est formé, la variation du potentiel de pic avec la vitesse de balayage donne une pente $\partial E_p / \partial \log v = -32 \text{ mV}$ (théorique 30 mV);¹⁷ ceci est en accord pour l'étape déterminante d'un point de vue électrochimique avec un couplage radical anion-substrat, ce qui s'explique bien par les facteurs orbitaux.

Notons que les mêmes produits majoritaires formés peuvent également être obtenus par réduction chimique (acétate de chrome: $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou chlorure de chrome(II) anhydre: CrCl_2) avec des rendements similaires mais des temps de réaction bien supérieurs ($> 25 \text{ h}$).

ANALYSE STRUCTURALE

Tribenzoyl-1,3,5 triphényl-2,4,6 cyclohexane **6**

Nous avons attribué à ce composé nouveau, la structure d'un trimère **6** d'après les résultats de l'analyse élémentaire ainsi que l'enregistrement du spectre de masse à 70 eV . Le spectre infrarouge comporte 2 bandes distinctes ($\nu_{\text{C=O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ et 1690 cm^{-1}) attribuables à des carbonyles. Le spectre RMN ^1H du Tableau 3 fournit les valeurs de toutes les constantes de couplage.

Le spectre ^{13}C confirme la structure **6** par la présence de 2 carbonyles différents, de 4 carbones tertiaires

distincts et du nombre prévu de ^{13}C quaternaires aromatiques (Tableau 3). Une irradiation des protons des 3 groupes phényles situés en ortho des carbones quaternaires augmente très nettement la hauteur des pics H_4 , H_2 et H_6 en supprimant les couplages $4J$ entre ces protons aromatiques et les protons quaternaires en α du phényle. L'examen de la Fig. 4 montre que seule la structure **6** s'accorde sans ambiguïté avec ces nouvelles données.

Triphényl-1,3,4 benzoyl-2 hydroxy-1 cyclopentane *cis* **5a** et *trans* **5b**

Ces composés avaient déjà été isolés,⁷ mais leur structure exacte n'avait pu être démontrée. Leur très faible solubilité empêchant jusqu'à présent tout enregistrement RMN. A 250 MHz , nous avons pu obtenir les spectres RMN ^1H (Tableau 4) et attribuer les structures **5a** et **5b**. Les configurations *cis* et *trans* sont confirmées par enregistrement de leur spectre IR en solution dans CCl_4 anhydre (cf. Expérimentale) irradiation et par application des règles de Karplus.

Malgré tout, nous pouvions formuler deux hypothèses pour la structure du céto: un céto 1-2 **5a** par formation primaire de la liaison 4-4' (Fig. 2) ou un céto 1-3 **5'a** (Fig. 6) par formation d'une liaison 4-2' (Fig. 2) s'expliquant par attaque de $\text{A}^+(\text{SO})$ sur $\text{AH}(\text{BV})$.

L'action du borohydrure de potassium sur une

Tableau 3. Déplacements chimiques (ppm) en solution dans le deutérochloroforme (référence TMS) des protons de **6** (Brüker, 250 MHz) et des ^{13}C de **6** (Brüker, 80 MHz)

		H_3 H_5			H_2 H_6			H_1				H_4	
6	^1H	4.76 (q)		4.45 (t)				4.2 (t)					4.0 (t)
		$J_{\text{H}_5\text{H}_6} = J_{\text{H}_3\text{H}_2} = 12 \text{ Hz}$		$J_{\text{H}_2\text{H}_3} = J_{\text{H}_6\text{H}_5} = 12 \text{ Hz}$				$J_{\text{H}_1\text{H}_2} = J_{\text{H}_1\text{H}_6} = 12 \text{ Hz}$					$J_{\text{H}_4\text{H}_5} = J_{\text{H}_4\text{H}_3} = 5.5 \text{ Hz}$
		$J_{\text{H}_3\text{H}_4} = J_{\text{H}_5\text{H}_4} = 5.5 \text{ Hz}$		$J_{\text{H}_6\text{H}_1} = J_{\text{H}_2\text{H}_1} = 12 \text{ Hz}$									
^{13}C		C_3	C_2					$\text{C}_{3'}$	6 ^{13}C quaternaires aromatiques				
		C_5	C_6	C_1	C_4	$\text{C}_{1'}$		$\text{C}_{5'}$					
		53.7	43.4	58.3	47.4	204.8		197.7		141.5	138.9	137.4	
									135.9	132.6	131.7		

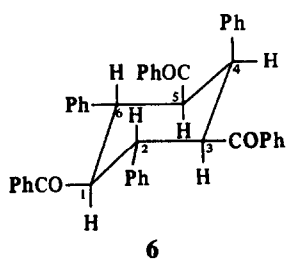


Fig. 5.

solution méthanolique du cétole **5a** aboutit aux produits de réduction **7a** (Fig. 5).

Le spectre de RMN du diol **7a** (Tableau 4) est en accord avec la structure de départ **5a** puisque un déblindage voisin de 1.5 ppm est observé pour le proton H_2 . Dans le cas, d'une structure **5'a**, le déblindage important aurait été observé pour le proton H_3 .

L'enregistrement du spectre RMN ^1H a été fait dans

le deutérobenzène. En effet, dans le deutérochloroforme le composé *trans* s'isomérise en composé *cis*. Cette isomérisation se produit aussi lors de la chromatographie en couche mince de silice. Elle s'explique par une réaction d'épimérisation au niveau du groupe carbonyle ayant un hydrogène sur le carbone en α . Cette remarque implique que les rendements que nous donnons des deux composés l'un par rapport à l'autre ne sont qu'indicatifs et que le cétole **5b** est *a fortiori* un cétole 1-2 (Fig. 5). Une confirmation de la stéréochimie relative des carbones 2, 3, 4 et 5 a pu être réalisée en réduisant le cétole **5a** par KBH_4 dans le méthanol. La structure du diol obtenu **7a** (Fig. 5) confirme (cf. Tableau 4) la structure proposée.

Benzylidène-2 hydroxy-5 triphényl-2,3,5 tétrahydrofuranne **4**

La structure de **4** est en accord avec l'analyse élémentaire et le spectre de masse. Le spectre infrarouge révèle une fonction hydroxyle et une fonction éthylénique. Le spectre RMN ^1H indique la présence d'au moins 3 diastéréoisomères qu'il nous a été

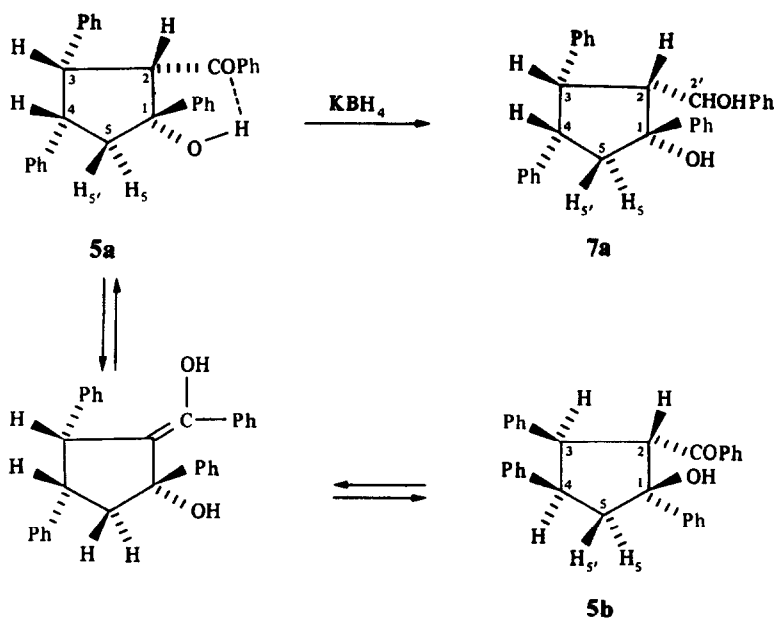


Fig. 6.

Tableau 4. Déplacements chimiques (ppm) des protons des cétoles **5a** et **5b** et du diol **7a** (Brüker, 250 MHz)

	cis	OH	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H _{5'}
5a							
F = 195°		5.20 (s)					
¹ H (CDCl ₃ , TMS)			4.57 (d)	4.10 (q)	3.79 (6 raies)	3.0 (q)	2.58 (q)
IR (CCL ₄ , 5 · 10 ⁻⁴ M)			J ₃₋₂ = 12 Hz	J ₃₋₂ = 12 Hz	J ₄₋₃ = 10.2 Hz	J ₄₋₃ = 10.2 Hz	J _{5'-5} = 14.3 Hz
ν _{OH} = 3590 cm ⁻¹			J ₃₋₄ = 10.2 Hz	J ₃₋₄ = 10.2 Hz	J ₄₋₅ = 11.4 Hz	J ₅₋₄ = 5.7 Hz	J _{5'-4} = 11.4 Hz
7a							
		OH	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H _{5'}
		4.95 (s)					
		2.90 (s)					
¹ H (CDCl ₃ , TMS)			2.95 (d)	3.83 (q)	3.25 (6 raies)	2.35 (q)	2.90 (q)
			J ₂₋₃ = 12 Hz	J ₃₋₂ = 12 Hz	J ₄₋₃ = 10.5 Hz	J ₅₋₄ = 7 Hz	J _{5'-4} = 11 Hz
			J _{2-2'} = 1 Hz	J ₃₋₄ = 10.5 Hz	J ₄₋₅ = 7 Hz	J _{5-5'} = 14.5 Hz	J _{5'-5} = 14.5 Hz
5b							
		OH	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H _{5'}
		5.63 (s)					
F = 210°			4.65 (d)	4.20 (q)	3.97 (8 raies)	3.25 (t)	2.02 (q)
¹ H (C ₆ D ₆ , TMS)			J ₂₋₃ = 6.5 Hz	J ₃₋₂ = 6.5 Hz	J ₄₋₃ = 10.5 Hz	J _{5-5'} = 12.5 Hz	J _{5'-5} = 12.5 Hz
IR (CCL ₄ , 5 · 10 ⁻⁴ M)				J ₃₋₄ = 10.5 Hz	J ₄₋₅ = 12.5 Hz	J ₅₋₄ = 12.5 Hz	J _{5'-4} = 5.5 Hz
ν _{OH} = 3685 cm ⁻¹					J _{4-5'} = 5.5 Hz		

impossible de séparer par chromatographie sur couche mince de silice.

CONCLUSION

L'utilisation des techniques de RMN à haut champ a permis de préciser pour la première fois, la stéréochimie exacte des composés issus de la réduction de la chalcone. Cette détermination précise de structure était nécessaire pour nous permettre de proposer un mécanisme tenant compte, à la fois des données des courbes intensité potentiel et de la nature et de la distribution des produits d'électrolyse. Ainsi en présence d'un cation métallique, le produit majoritaire est toujours le β-cétol ce qui s'accorde avec l'hypothèse d'un couplage radical anion-molécule neutre, tant du point de vue des facteurs orbitaux que des données électrochimiques. C'est un exemple expérimental net d'un tel couplage, pris en compte par Savéant dans le cas d'un milieu aprotique très sec.¹⁴

Par contre, en l'absence de cation métallique, la réduction électrochimique dans le même milieu fournit, dans une proportion significative et par une réaction d'oligomérisation radicalaire, un trimère cétonique cyclique jamais observé. Ce phénomène est nouveau et ne peut pas être expliqué par les schémas classiquement proposés. Il s'agit d'un amorçage électrochimique d'une polymérisation radicalaire dont la vitesse de terminaison de chaîne est rapide.

L'ensemble de ces résultats fait ressortir clairement la différence de comportement d'une cétone α-β éthylénique et des cétones aromatiques. Si dans ce dernier cas le métal dans un bas état d'oxydation forme un véritable complexe avec le composé carbonyle; dans le cas de la chalcone il agit plutôt comme acide de Lewis dans une interaction acido-basique assez classique. A partir d'une même cétone, les produits obtenus peuvent varier avec le cation métallique.

Dans les deux cas, cependant, l'intérêt synthétique de ces réductions "électrocatalysées" est l'inhibition totale des polymérisations. Remarquons toutefois que la chalcone n'est pas énolisable et qu'il est nécessaire d'étendre cette étude à d'autres cétones de ce type. Ce travail est en cours.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés au banc de Köfler. Les spectres IR ont été obtenus avec un spectromètre Pye-Unicam SP3-200, ceux de RMN ¹³C avec un appareil Brüker WP 80 et ¹H avec un appareil Brüker SY 250. Les spectres de masse (SM) ont été effectués sur un appareil AEI type MS 30. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de l'Université de Paris VI que nous tenons à remercier vivement. Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur gel de silice fluorescente Merck PF-254 (plaque 20 × 20, e = 0.1 cm).

En électrochimie, tous les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel et KCl saturé, munie d'une jonction remplie avec une solution de TBABr 0.1 M dans le DMF (électrode Tacussel RDJ/C 10). Les polarogrammes ont été enregistrés sur une table traçante XY IFFELEC IF 3802 couplée à un polarographe PAR 174 A. Les voltammogrammes ont été réalisés grâce à un potentiostat PAR 173 gouverné par un générateur de signaux PAR 175, sur goutte de mercure fournie par une électrode de Kémula à piston micrométrique.

Les électrolyses ont été réalisées en atmosphère d'argon, à température ambiante, avec un potentiostat PAR 173 muni d'un coulomètre PAR 179, sur une cathode de mercure de 26 cm² environ de surface et agitée avec un barreau aimanté. Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une pastille de verre fritté de porosité 4 et de 2.5 cm de diamètre. L'anode est un disque de platine de 2 cm de diamètre.

Le DMF utilisé est d'origine Merck; il est préalablement distillé sur P₂O₅. Il contient du bromure de tétrabutylammonium 0.1 M et un peu d'eau 2 · 10⁻² M environ (dosage de Karl-Fischer). Ainsi pour les analyses voltammétriques avec des concentrations en CrCl₃ · 6H₂O ou MnCl₂ · 4H₂O de 10⁻³ M, la concentration d'eau est de l'ordre de 2 à 3 · 10⁻² M, pour les électrolyses où la concentration de sel de manganèse ou de chrome est en générale de 7 · 10⁻² M (5 · 10⁻³ mole dans 70 cm³ de solvant), la concentration d'eau est de 0.45 M environ.

En fin de réaction (déterminée par analyse polarographique) le mélange obtenu est versé dans un grand volume d'eau (700 cm³ au moins), extrait à l'éther et séché sur sulfate de sodium.

Le solvant est chassé sous vide, le résidu séparé par chromatographie en couche mince de silice.

Réductions chimiques par Cr(II)

Un mélange de 5 · 10⁻³ mole de cétone, 10⁻² mole de réducteur (CrCl₃ ou Cr₂(OAc)₄(H₂O)₂) dans 20 cm³ de DMF, préalablement dégazé par barbotage d'argon est agité sous atmosphère d'argon au moyen d'un agitateur magnétique. En fin de réaction, le mélange brun-vert obtenu est versé dans un grand volume d'eau et traité comme précédemment.

Description des produits obtenus

Triphényl-1,3,4 benzoyl-2 hydroxy-1 cyclopentanes 5a et 5b

A partir de 1.060 g de chalcone 1 (5 · 10⁻³ moles) et 1.33 g de CrCl₃ · 6H₂O (5 · 10⁻³ moles) ou 0.99 g de MnCl₂ · 4H₂O (5 · 10⁻³ moles). Les 2 isomères 5a et 5b sont séparés par chromatographie sur plaque de silice (éluant: éther-éther de pétrole 30:70). Les rendements sont indiqués dans Tableau 2.

Composé cis 5a. Cristaux blancs, F = 195° (lit.⁶ 193–194°); IR (KBr): ν_{OH} 3440 cm⁻¹, ν_{C=O} 1640 cm⁻¹, IR (CCl₄, 5 · 10⁻⁴ M): ν_{OH} 3590 cm⁻¹. RMN (CDCl₃, TMS): cf. Tableau 4—SM (70 eV): 418 (M⁺, 10%), 209 (M⁺/2, 80%), 105 (φCO⁺, base), 91 (20%), 77 (25%).

Composé trans 5b. Cristaux blancs, F = 210° (lit.⁶ 207–208°). IR (KBr): ν_{OH} 3500 cm⁻¹, ν_{C=O} 1660 cm⁻¹; IR (CCl₄, 5 · 10⁻⁴ M): ν_{OH} 3685 cm⁻¹. RMN (C₆D₆, TMS): cf. Tableau 4—SM (70 eV): 418 (M⁺, 5%), 209 (M⁺/2, 90%), 105 (φCO⁺, base), 91 (30%), 77 (50%).

Tribenzoyl-1,3,5 triphényl-2,4,6 cyclohexane 6

A partir de 1.060 g de chalcone 1 (5 · 10⁻³ moles), on obtient, après traitement habituel, évaporation du solvant et lavage à l'éther pour éliminer les résines, 666 mg du trimère 6 (R 66%), cristaux blancs, F = 310° (Calc pour C₄₅H₃₆O₃: C, 86.54; H, 5.82. Tr: C, 86.26; H, 5.96%). IR (KBr): ν_{C=O} 1680 et 1665 cm⁻¹. RMN ¹H et ¹³C (CDCl₃, TMS): cf. Tableau 3—SM (70 eV): 624 (M⁺, 20%), 519 ((M–φCO)⁺, 10%), 105 (base), 91 (25%), 77 (90%).

Tétraphényl-1,3,4,6 hexanedione-1,6 3

Cristaux blancs, F = 276° (lit.⁸ 272°) (mésos). IR (KBr): ν_{C=O} 1680 cm⁻¹. RMN (DMSO, TMS): C₆H₅—CO—CH₂—^{2,2'}CH(C₆H₅)—⁴CH(C₆H₅)—⁵CH₂—CO—C₆H₅, les protons des carbones 2,3,4,5 forment un système complexe AA'B₂B₂ de 2.9 à 3.7 ppm: J₃₋₂ = 10 Hz, J_{3-2'} = 3 Hz et J_{2-2'} = 17 Hz; 20 H aromatiques: δ = 7.1 à 7.7 ppm (multiplet). SM (70 eV): 418 (M⁺, 10%), 209 (M⁺/2, 75%), 105 (base), 91 (18%), 77 (30%).

Hydroxy-2 (phényl-2 éthényl)-5 triphényl-2,4,5 tétrahydrofuranne 4

Obtenu par électrolyse assistée de MnCl₂ · 4H₂O dans les conditions déjà décrites avec un rendement de 20% (cf. Tableau 2). Cristaux blancs, F = 172°, mélange d'isomères. (Calc pour C₃₀H₂₆O₂: C, 86.14; H, 6.27. Tr: C, 86.28; H, 6.23%). IR (KBr): ν_{OH} 3420, ν_{C=C} 1635 cm⁻¹. RMN (CDCl₃, HMDS): spectre complexe, difficilement interprétable par la présence de trois isomères: δ = 5.9 à 6.8 ppm: 3 systèmes AB de J_{AB} = 16 Hz chacun pour le groupe (C₆H₅—CH=CH—) *trans*. SM (70 eV): 418 (M⁺, 10%), 400 (M⁺—H₂O, 15%), 384 (M⁺—(H₂O+O), 10%), 209 (M⁺/2, base), 105 (90%), 91 (20%), 77 (30%).

Diphényl-1,3 propanone-1 2

Cristaux blancs, F = 72°. IR (KBr): ν_{C=O} 1680 cm⁻¹. RMN (CDCl₃, TMS): 2H (t) à 3.1 ppm, CH₂CO; 2H (t) à 3.3 ppm, CH₂—C₆H₅; système A₂X₂, J_{AX} = 8 Hz; 8H (m) de 7.2 à 7.6 ppm et 2H (m) de 7.9 à 8 ppm. SM (70 eV): 210 (M⁺, 25%), 105 (base), 91 (15%), 77 (50%).

Triphényl-1,3,4 hydroxy benzoyl-2 hydroxy-1 cyclopentane 7a

100 mg de β-cétol 5a, en solution dans le méthanol à l'ébullition sont traités par un excès de borohydrure de potassium (environ 20 fois la quantité théorique). Après un reflux d'environ 2 hr, hydrolyse et extraction à l'éther, la phase organique est séchée et évaporée. Le produit brut est séparé par chromatographie sur plaque de silice (éluant, éther-éther de pétrole 30:70). On isole ainsi 66 mg d'alcool 7a (66%). Cristaux blancs, F = 138° (Calc pour C₃₀H₂₈O₂: C, 85.65; H, 6.71. Tr: C, 85.54; H, 6.76%). RMN (CDCl₃, TMS): cf. Tableau 4. IR (KBr): ν_{OH} 3240 cm⁻¹. SM (70 eV): 420 (M⁺, 5%), 402 ((M–18)⁺, 5%), 209 (80%), 105 (base), 91 (15%), 77 (50%).

Remerciements—Les auteurs remercient très vivement le professeur L. Nadjio pour d'utiles discussions relatives à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- J. P. Seguin, J. P. Doucet et R. Uzan, *C.R. Acad. Sci.* **278c**, 129 (1974); M. A. Michel, G. Mousset et J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* **98**, 319 (1979); C. P. Andrieux et J. M. Savéant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2090 (1973); E. Lamy, L. Nadjio et J. M. Savéant, *Electroanal. Chem.* **141**, 50 (1974); W. R. Fawcett et A. Lasia, *Can. J. Chem.* **59**, 3256 (1981); P. H. Given, M. E. Peover et J. Schoen, *J. Chem. Soc.* 2674 (1958); A. Bewick et H. Cleghorn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* 1410 (1973).
- D. W. Sopher et J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1087 (1979).
- M. Perrin, P. Pouillen, G. Mousset et P. Martinet, *Tetrahedron* **36**, 221 (1980) et *C.R. Acad. Sci.* **284c**, 955 (1977).
- F. Fournier, J. Berthelot et Y. L. Pascal, *C.R. Acad. Sci.* **294**, série III, C49 (1982).
- F. Fournier, J. Berthelot et Y. L. Pascal, *Tetrahedron* **40**, 339 (1984).
- F. Fournier, J. Berthelot et Y. L. Pascal, *Can. J. Chem.* **61**, 2121 (1983).
- J. Simonet et A. Albisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1125 (1971).
- A. Albisson et J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4213 (1971).
- R. Pasternak, *Helv. Chim. Acta* **31**, 753 (1948).
- Yu. V. Vodzinski et I. A. Korshunov, *Zh. Fiz. Khim.* **27**, 1152 (1953).
- F. Fournier, D. Davoust et J.-J. Basselier, *Tetrahedron* **41**, 5677 (1985).
- K. N. Houk et R. W. Strozier, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4094 (1973).
- La description quantitative exige des moyens de calculs

importants et elle sera développée dans un mémoire ultérieur.

¹⁴ J. M. Savéant, *Acta Chem. Scand.* **B37**, 365 (1983).

¹⁵ J. M. Pons, J.-P. Zahra et M. Santelli, *Tetrahedron Letters* **22**, 3965 (1981).

¹⁶ C. P. Andrieux, D. J. Brown et J. M. Savéant, *Nouv. J. Chim.* **1**, 157 (1977).

¹⁷ E. Lamy, L. Nadjo et J. M. Savéant, *Electroanal. Chem.* **189** (1973).