

OLIGOMERISATIONS ELECTRO-ASSISTÉES—II

DIMERISATION DE LA PHENYL-1-PENTENE-2-ONE-3

F. FOURNIER, D. DAVOUST 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 Cedex 05, France

(Received in France 17 July 1984)

Résumé—La dimérisation de la phényl-1-pentène-2-one-3 en milieu DMF anhydre en présence de Li^+ ou TBA^+ peut être initiée, sur cathode de mercure par moins de 0,2 F/mol de cétone. La réaction est régio et stéréospécifique; quantitative (100%) en présence de Li^+ , la réaction est autoentretenue et procède d'une réaction radicalaire. En présence de TBA^+ la réaction primaire du type ion—substrat fournit deux isomères en proportions égales. Une étude RMN à haut champ utilisant les méthodes 2D (SECSY, COSY et NOESY) a permis l'identification formelle des produits de réaction.

Abstract—With Li^+ or TBA^+ as counter ion the electrodimerization of phenylpent-2-en-3-one occurs by a 0.2 F initiation. This reaction is regio- and stereospecific with Li^+ , the radical autocatalytic reaction gave 100% yield of a new dimer. If TBA^+ is used the primary step is an ion—substrate reaction giving two isomers in equal proportion. All reaction products were structurally determined by 2D-NMR (SECSY or COSY and NOESY sequence).

Lors des études de réductions électrochimiques de cétones insaturées ou de composés analogues ont été observées des réactions qui correspondent non pas à la réduction¹ mais à la dimérisation,² trimérisation³ ou polymérisation du réactif.^{4,5} Le cas de la phénylpentène 1 nous paraît devoir être rapporté compte tenu de ce que les dimérisations sont électro-assistées—moins de 0,2 F/mol—qu'elles sont hautement stéréospécifiques et se font avec d'excellents rendements chimiques (Fig. 1).

RESULTATS

En présence de LiClO_4 on observe la formation avec un rendement chimique proche de 100% du composé 2 qui est un dimère de la cétone éthylénique 1. La réaction est auto-entretenue: il suffit d'amorcer le processus de réduction avec 0,15 F par exemple. Puis "sans courant", sous atmosphère soigneusement désoxygénée (sous argon) la dimérisation se poursuit et un suivi polarographique montre que dans les conditions utilisées, en 8 hr, s'est formé 83% de 2 à côté de 17% du produit de départ. En prolongeant alors un peu plus le temps de passage du courant (jusqu'à 0,20 F) la disparition est totale et le rendement en 2 atteint 100%. La cinétique de disparition de 1 est d'ordre apparent un avec une constante de vitesse de $1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ à 20°. On ne note pas de variation du potentiel du pic de réduction avec $\log v$ aux faibles vitesses de balayage.

En présence de TBABr la disparition totale de 1 est obtenue en 10 min d'électrolyse et nécessite 0,04 électron par molécule de substrat. La variation du potentiel de pic avec le logarithme de la vitesse de balayage v dans l'intervalle 5 mV/sec à 500 mV/sec est linéaire avec une pente de -15 mV/décade de v . Cela pourrait signifier sur le plan mécanistique que l'étape de

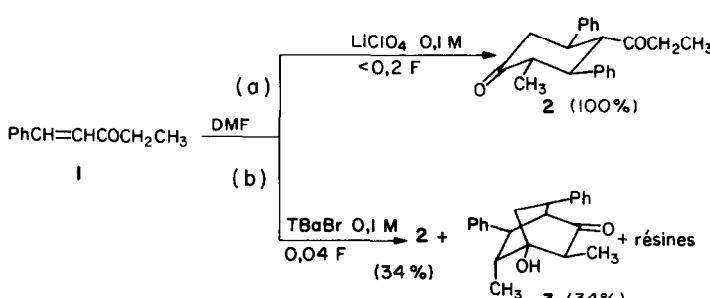


Fig. 1.

Tableau 1. Caractéristiques polarographiques et voltamétriques de la phénylpenténone 1. Conditions d'électrolyse

		$-E_{1/2}$ (ECS) (V)		$\frac{\partial E_{p1}}{\partial \log v}$ (mV/sec)*	$-E_{imp}$ (V) électrolyse	Nombre de F
1/DMF anhydre	7 $\times 10^{-2}$ mol/l	Première vague	Deuxième vague			
TBABr	0,1 M	1,61	2,11	-15	1,80	0,04
LiClO ₄	0,1 M	1,48	1,88	0 puis -57†	1,70	0,20

* Les vitesses de balayage sont comprises entre 5 et 500 mV/sec.

† Pas de variation du potentiel de pic jusqu'100 mV/sec.

couplage, à la suite de la formation initiale de l'anion radical, serait de type ion-substrat.^{6,7} La réaction s'accompagne d'une certaine résinification. Deux produits ont été isolés avec le même rendement: le dimère **2** (34%) et un de ses isomères le composé **3** (34%). On notera que le composé **3** peut résulter d'une réaction d'aldolisation intramoléculaire non pas du composé **1** mais de l'un de ses stéréoisomères **4** (Fig. 2).

DISCUSSION

Quelques points préalables sont à noter. Les deux réactions électro-assistées qui viennent d'être décrites évoluent de façon différente et sont donc manifestement intervenir deux intermédiaires de propagation différents. Dans les deux cas les réactions observées sont hautement régio et stéréosélectives.

Pour expliquer la dimérisation électro-assistée de cétones éthyléniques ont été postulées des réactions de Michaël initiées par la présence de "bases électrogénérées".^{1,2}

Dans le cas de la cétone **1** l'obtention du composé **2** impliquerait formellement deux réactions de Michaël successives. La formation de **3** impliquerait quant à elle, la formation de **2** et **4** en quantités équivalentes, le composé **4** étant pour des raisons stériques le seul à pouvoir facilement se cycliser à nouveau par aldolisation (Fig. 2): cette aldolisation exige en effet une conformation de la molécule dans laquelle le substituant COC₂H₅ soit axial, ce qui est peu favorable dans le cas de **2**.

En fait la régiosélectivité et la stéréosélectivité des réactions incitent plutôt à présenter ces deux réactions de Michaël successives comme une cycloaddition concertée entre la cétone éthylénique et sa forme

énolisée activée soit en tant que radical anion, soit en tant qu'anion ou dianion. L'addition correspond à un seul type endo en présence de LiClO₄ et aux deux types endo et exo avec TBABr.

Dans la Fig. 2 a été représenté en traits gras le motif dont la stéréochimie est identique dans les composés **2** et **3** (ou **4**) et qui correspondrait formellement à un diène initial *E*-*E*.

On notera en effet que les composés **2** et **4** (ou **3**) ne se distinguent que par une stéréochimie d'addition exo ou endo de la deuxième molécule sur la cétone énolisée.

La stéréochimie *endo-exo* est gouvernée, on le sait, par les facteurs orbitalaires secondaires et les charges. Leur discussion demandera une étude théorique détaillée prenant en compte la nature même de l'espèce active et ses interactions faibles ou fortes avec le contre ion présent dans le milieu. Cette étude pourra être sans doute aidée par l'observation que nous avons faite d'un signal RPE. L'étude RPE a été réalisée à 77 K, elle permet de vérifier l'absence de signal de la cétone de départ **1** dans le milieu d'électrolyse. Dans le cas de LiClO₄ 0,1 M, dès l'amorçage, on observe un très faible signal RPE assez mal résolu. Ce signal croît ensuite rapidement (10 min) pour rester sensiblement constant durant plusieurs heures. Le même spectre est obtenu pour la solution évoluant dans la cellule électrolytique et pour un échantillon isolé dans le tube de mesure ce qui exclut toute intervention de la nappe de mercure dans le processus de génération des chaînes radicalaires. Le signal centré sur $g_{iso} = 2,004$ est assez bien résolu (huit composantes) avec une constante de couplage moyenne de $A_{iso} = 12,5$ G.

Dans le cas de TBABr 0,1 M, par contre, aucun signal n'est jamais observé ce qui indique clairement que le mécanisme réactionnel est fondamentalement différent et qu'il implique la formation d'espèces électrogénérées hautement réactives. Dans les deux cas l'étape d'initiation électrochimique serait rapide mais en présence de lithium le radical anion stabilisé sous forme énol réagirait sur une molécule neutre dans un processus cyclique de transfert de charge (Fig. 3). En

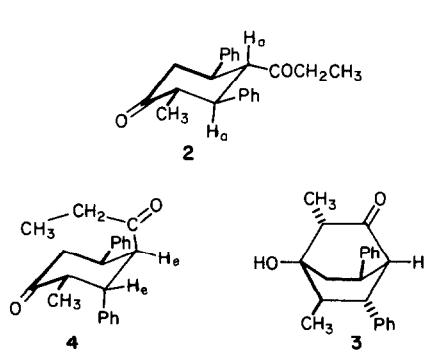


Fig. 2.

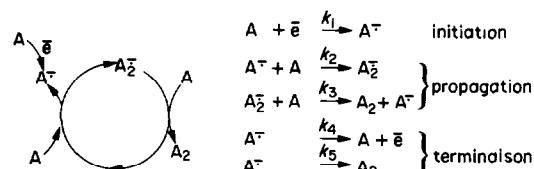
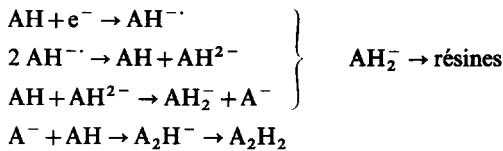


Fig. 3.

présence de TBABr l'ion radical, non stabilisé peut se dismuter et créer au sein de la solution un milieu très basique qui favorise, par arrachement, de proton au substrat la formation d'un carbanion sous forme énol qui peut ensuite réagir sur le substrat.



Ceci est confirmé par la répartition des produits de réaction (67%) et 33% de résines. Ces résines provenant de la réaction de polymérisation induite à partir du radical anion non stabilisé. Le phénomène limitant étant bien la réaction du type ion-substrat (pente 15 mV/sec).

Cette interprétation repose essentiellement sur l'identification formelle, non ambiguë, de tous les produits de la réaction, et de leur distribution. Une étude RMN complète, à haut champ, a été nécessaire pour les composés **2** et **3** ainsi que pour leur produit de réduction respectif **5** et **6** (Fig. 4).

En raison de la très grande proximité des signaux de certains protons, même à haut champ (500 MHz), l'attribution des signaux dans le spectre RMN du composé de dimérisation **2** ne s'est avérée possible qu'en utilisant les techniques de RMN 2D δ corréllées (SECSY ou COSY). L'analyse des corrélations dans le spectre 2D corréllé de **2** permet d'établir l'enchaînement H-2 \rightarrow H-6 du squelette cyclohexanone. Les grandes valeurs des constantes de couplage 3J entre ces protons (> 10 Hz) montrent en outre que les substituants de la cyclohexanone sont tous en position équatoriale. Deux structures sont cependant envisageables (Fig. 5).

Une expérience de RMN 2D δ corréllée COSY "longue distance"⁸ (introduction d'un délai après chaque impulsion à 90°) nous a conduit à attribuer la structure A au composé **2**. On remarque sur le contour plot (Fig. 6) l'existence de corrélations entre des protons aromatiques et les signaux à δ 2,92 et 3,31. Ces corrélations sont dues à l'existence de très faibles constantes de couplages entre les protons aromatiques d'une part, et le proton porté par le carbone substitué par cycle benzénique d'autre part. Par suite les protons H-3 et H-5 qui donnent les signaux à δ 2,92 et 3,31 sont

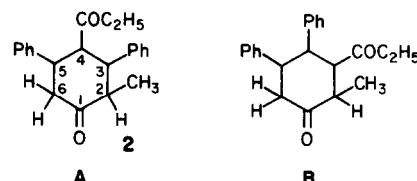


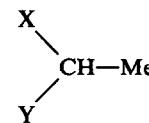
Fig. 5.

portés par des carbones substitués par un noyau aromatique. La structure A rend compte de surcroît du blindage exceptionnel (δ 0,28) subit par les protons du méthyle appartenant au groupe propionyl substitué en 4.

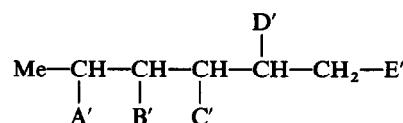
L'examen des modèles de Drieding montre en effet que le substituant équatorial en 4 est entouré par les deux cycles benzéniques en 3 et 5, et se trouve donc dans le cone de blindage de ces noyaux (voir Fig. 5).

Les caractéristiques RMN du composé **5**, obtenu par réduction de **2**, sont rassemblées dans le Tableau 2. L'attribution des différents signaux a pu être obtenue par double irradiation. La constante de couplage $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2}$ (10 Hz) indique que le groupe OH se trouve en configuration *trans* par rapport au Me. La molécule adopte la conformation dans laquelle tous les substituants sont en position équatoriale.

L'examen du spectre RMN du composé **3** (Tableau 3) permet de définir deux sous-structures :



et



Les informations fournies par les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage nous ont amené à proposer pour **3** la structure figurée (Fig. 4). Des mesures d'effet Overhauser nucléaire (NOE) sont susceptibles d'apporter de précieux renseignements concernant la stéréochimie de ce

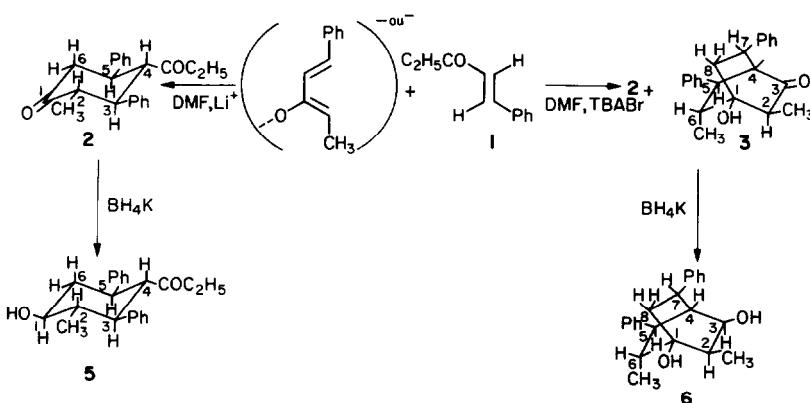


Fig. 4.

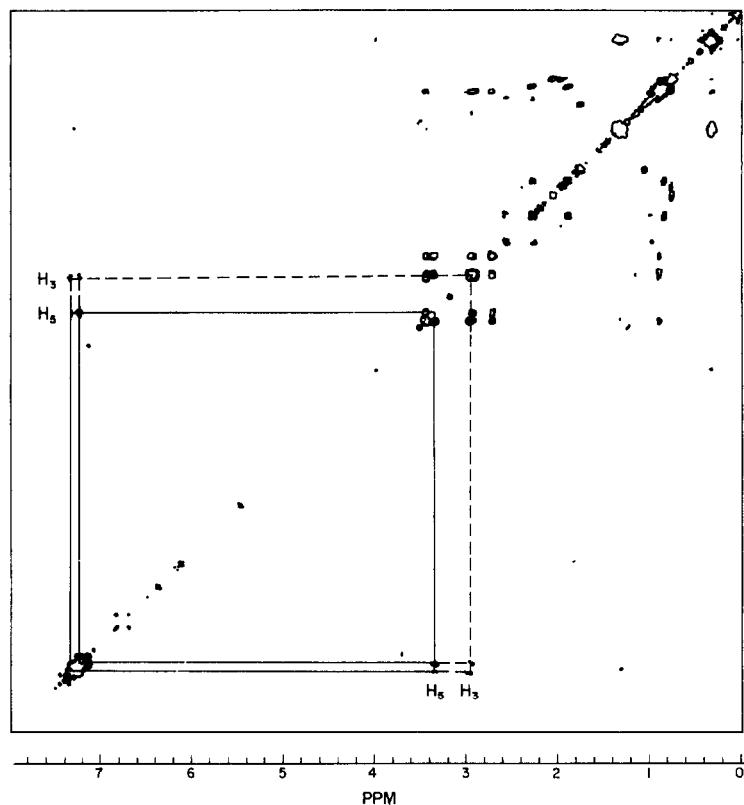


Fig. 6. Composé 2: contour plot COSY "longue distance" 500 MHz. Séquence d'impulsion D_1 90°, D_0 , D_2 90°, D_2 . Acquisition D_1 délai de relaxation = 2 sec; D_0 = délai incrementable; D_2 délai fixe = 1 sec. Nombre d'expérience = 512. Nombre d'acquisition par expérience = 32.

Tableau 2. Composés 2 et 5: RMN ^1H 500 MHz (CDCl_3)

	2		5	
Substituants	δ	J (Hz)	δ	J (Hz)
H-1	—	—	3,60	$^3\text{J}_{\text{H-1-H-6}} = 4,2$ $^3\text{J}_{\text{H-1-H-6'}} = 12,0$ $^3\text{J}_{\text{H-1-H-2}} = 10,0$
H-2	2,86	$^3\text{J}_{\text{H-2-H-3}} = 13,0$ $^3\text{J}_{\text{H-2-Me}} = 6,1$ $^3\text{J}_{\text{H-2-H-6'}} = 0,8$	1,85	$^3\text{J}_{\text{H-2-H-1}} = 10,0$ $^3\text{J}_{\text{H-2-Me}} = 6,1$ $^3\text{J}_{\text{H-2-H-3}} = 11,0$
H-3	2,92	$^3\text{J}_{\text{H-3-H-2}} = 13,0$ $^3\text{J}_{\text{H-3-H-4}} = 11,1$	2,65	$^3\text{J}_{\text{H-3-H-2}} = 11,0$ $^3\text{J}_{\text{H-3-H-4}} = 11,6$
H-4	3,39	$^3\text{J}_{\text{H-4-H-3}} = 11,1$ $^3\text{J}_{\text{H-4-H-5'}} = 11,1$	2,95	$^3\text{J}_{\text{H-4-H-3}} = 11,6$ $^3\text{J}_{\text{H-4-H-5}} = 12,0$
H-5	3,31	$^3\text{J}_{\text{H-5-H-4}} = 11,1$ $^3\text{J}_{\text{H-5-H-6}} = 4,0$ $^3\text{J}_{\text{H-5-H-6'}} = 13,4$	3,05	$^3\text{J}_{\text{H-5-H-4}} = 12,0$ $^3\text{J}_{\text{H-5-H-6}} = 4,0$ $^3\text{J}_{\text{H-5-H-6'}} = 11,8$
H-6	2,68	$^2\text{J}_{\text{H-6-H-6'}} = 13,5$ $^3\text{J}_{\text{H-6-H-5}} = 4,0$	2,22	$^2\text{J}_{\text{H-6-H-6'}} = 12,3$ $^3\text{J}_{\text{H-6-H-5}} = 4,0$ $^3\text{J}_{\text{H-6-H-1}} = 4,2$
H-6'	2,88	$^2\text{J}_{\text{H-6'-H-6}} = 13,5$ $^3\text{J}_{\text{H-6'-H-5}} = 13,4$ $^4\text{J}_{\text{H-6'-H-2}} = 0,8$	1,90	$^2\text{J}_{\text{H-6'-H-6}} = 12,3$ $^3\text{J}_{\text{H-6'-H-5}} = 11,8$ $^3\text{J}_{\text{H-6'-H-1}} = 12,0$
Me-2	0,86	$^3\text{J}_{\text{Me-H}} = 6,1$	0,90	$^3\text{J}_{\text{Me-H-2}} = 6,1$
CH ₂ -4	1,28	$^3\text{J}_{\text{CH}_2\text{-Me}} = 7,2$	1,20	$^3\text{J}_{\text{CH}_2\text{-Me}} = 7,2$
Me-4	0,28	$^3\text{J}_{\text{CH}_2\text{-Me}} = 7,2$	0,28	$^3\text{J}_{\text{CH}_2\text{-Me}} = 7,2$
Aromatiques	7,15-7,40	—	7,10-7,40	—

Tableau 3. Composés 3 et 6: RMN ^1H 500 MHz (CDCl_3)

Substituants	3		6	
	δ	J (Hz)	δ	J (Hz)
OH-1	1,60	—	1,56	—
H-2	2,78	$^3\text{J}_{\text{H}-2-\text{Me}} = 6,8$	2,29	$^3\text{J}_{\text{H}-2-\text{H}-3} = 8,5$ $^4\text{J}_{\text{H}-2-\text{H}-8'} = 2,2$
H-3	—	—	4,22	$^3\text{J}_{\text{H}-3-\text{H}-2} = 8,5$ $^3\text{J}_{\text{H}-3-\text{H}-4} = 4,2$ $^3\text{J}_{\text{H}-3-\text{OH}} = 4,5$
OH-3	—	—	0,98	$^3\text{J}_{\text{OH}-\text{H}-3} = 4,5$
H-4	2,50	$^3\text{J}_{\text{H}-4-\text{H}-5} = 1,4$ $^3\text{J}_{\text{H}-4-\text{H}-7} = 1,3$	2,38	$^3\text{J}_{\text{H}-4-\text{H}-3} = 4,2$ $^3\text{J}_{\text{H}-4-\text{H}-5} < 0,1$ $^3\text{J}_{\text{H}-4-\text{H}-7} < 0,1$
H-5	2,88	$^3\text{J}_{\text{H}-5-\text{H}-6} = 9,0$ $^3\text{J}_{\text{H}-5-\text{H}-4} = 1,4$	2,49	$^3\text{J}_{\text{H}-5-\text{H}-4} < 0,1$ $^3\text{J}_{\text{H}-5-\text{H}-6} = 9,3$
H-6	2,62	$^3\text{J}_{\text{H}-6-\text{H}-5} = 9,0$ $^3\text{J}_{\text{H}-6-\text{Me}} = 7,0$	2,42	$^3\text{J}_{\text{H}-6-\text{H}-5} = 9,3$ $^3\text{J}_{\text{H}-6-\text{Me}} = 6,5$
H-7	3,40	$^3\text{J}_{\text{H}-7-\text{H}-4} = 1,3$ $^3\text{J}_{\text{H}-7-\text{H}-8} = 9,0$ $^3\text{J}_{\text{H}-7-\text{H}-8'} = 9,0$	3,36	$^3\text{J}_{\text{H}-7-\text{H}-8} = 10,0$ $^3\text{J}_{\text{H}-7-\text{H}-8'} = 10,0$ $^3\text{J}_{\text{H}-7-\text{H}-4} < 0,1$
H-8	2,12	$^3\text{J}_{\text{H}-8-\text{H}-7} = 9,0$	2,59	$^3\text{J}_{\text{H}-8-\text{H}-7} = 10,0$ $^2\text{J}_{\text{H}-8-\text{H}-8'} = 12,2$
H-8'	2,12	$^3\text{J}_{\text{H}-8'-\text{H}-7} = 9,0$	1,75	$^2\text{J}_{\text{H}-8'-\text{H}-8} = 12,2$ $^3\text{J}_{\text{H}-8'-\text{H}-7} = 10,0$ $^4\text{J}_{\text{H}-8'-\text{H}-2} = 2,2$
Me-2	1,23	$^3\text{J}_{\text{Me}-\text{H}-2} = 6,8$	1,09	$^3\text{J}_{\text{Me}-\text{H}} = 6,8$
Me-6	1,10	$^3\text{J}_{\text{Me}-\text{H}-6} = 7,0$	1,01	$^3\text{J}_{\text{Me}-\text{H}} = 6,5$
Aromatiques	7,0-7,5	—	7,1-7,4	—

squelette. Le composé 6 produit de réduction de 3 a été étudié, à cet effet, car le remplacement du carbonyle par la fonction alcool permet de lever la dégénérescence des protons en 8 et 8' du composé 3 (voir Tableau 3). Deux techniques ont été utilisées: NOE difference et RMN 2D NOESY. La Fig. 7 montre l'effet de l'irradiation hors acquisition de certains protons dans les spectres NOE Difference de 6. La stéréochimie au niveau des C-2 et C-6 est ainsi remarquablement mise en évidence (B et C). Les valeurs des effets Overhauser observés sont rassemblés dans le Tableau 4. Deux expériences de RMN 2D NOESY menées avec deux valeurs de temps de mixage différentes (0,8 et 1,2 sec) ont conduit aux mêmes résultats (voir Fig. 8).

La stéréochimie de 6, et par voie de conséquence de 3 est donc établie sans ambiguïté. Elle permet d'expliquer le fort blindage du proton hydroxyle substitué en 3, ce dernier se trouvant à proximité du cone de blindage du phényle en position 7.

EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés au banc de Köfler. Les spectres IR ont été obtenus avec une spectromètre Pye-Unicam SP3-200, ceux de RMN ^{13}C avec un appareil Brüker WP 80 et ^1H avec un appareil WM 500 Brüker. Les spectres de masse (SM) ont été effectuées sur un appareil AEI type MS 30. Les spectres RPE ont été enregistrés avec un spectromètre

Tableau 4. Composé 6: Effet Overhauser mesuré (NOE différence)

H irradié	Effet NOE sur X en %							
	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-8'
Me δ 1,01	17	—	—	11	19	—	—	—
Me δ 1,09	20	—	—	—	—	—	10	—
H δ 3,36	—	—	5	—	—	—	—	10
H δ 4,22	10	—	8	9	—	—	—	—

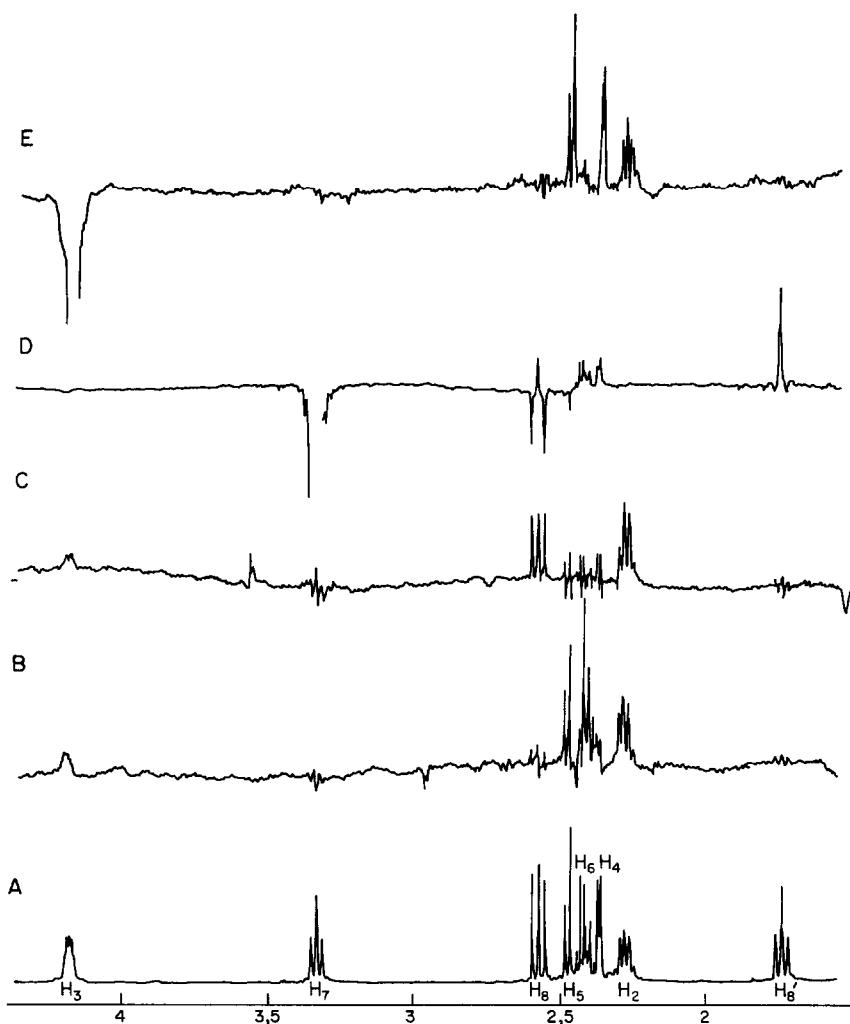


Fig. 7. Composé 6 : spectres RMN ^1H 500 MHz "NOE-Difference". (A) Sans irradiation. (B) Irradiation Me à δ 1,01. (C) Irradiation Me à δ 1,09. (D) Irradiation à δ 3,36. (E) Irradiation à δ 4,22.

Varian E 109 en bande 'X' à température = 77 K, $\nu = 9,251$ GHz, modulation de fréquence 100 Hz, puissance micro-onde 10 mV, gain 8×10^4 modulation amplitude 5 G. 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 \times 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.

Description des produits obtenus par électrolyse

Les électrolyses ont été réalisées en atmosphère d'Ar, à température ambiante, avec un potentiostat Tacussel PRT 40-1X muni d'un intégrateur Tacussel type IG5, sur une cathode de mercure de 26 cm^2 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 P_2O_5 .

Il contient du bromure de tétrabutylammonium 0,1 M ou du perchlorate de lithium 0,1 M et un peu d' H_2O 2×10^{-2} M environ (dosage de Karl-Fischer).

En fin de réaction (déterminée par analyse polarographique) le mélange obtenu est versé dans un grand volume d' H_2O (700 cm^3 au moins), extrait à l' Et_2O et séché sur Na_2SO_4 .

Méthyl-2 (oxo-1-propyl)-4-diphényl-3,5-cyclohexanone (2). Obtenu par électrolyse à partir de 0,800 g de phénylpenténone 1 soit dans LiClO_4 0,1 M (Rdt = 100%), soit dans DMF-TBABr 0,1 M (Rdt = 34%). Cristaux blancs, $F = 183^\circ$, IR (KBr) $\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ et 1700 cm^{-1} . RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) : cf. Tableau 2, ^{13}C révèle la présence de 2CH_3 , 2CH_2 , 4CH , deux carbones quaternaires aromatiques et 2CO . SM (70 eV) : 320 (M^+ , 5%), 291 ($\text{M}^+ - \text{Et}$), 263 ($\text{M}^+ - \text{EtCO}$), 201 ($[(\text{oxo-1-propyl})-2\text{-phényl-3 cyclobutanone}]^+$, base), 91 (50%), 57 (50%). (Analyse $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$: calc : C, 82,5; H, 7,6; Tr : C, 82,4, H, 7,6%).

Hydroxy - 1 - diméthyl - 2,6 - diphényl - 5,7 - bicyclo[2,2,2]octanone-3 (3). Obtenu par électrolyse (0,04 F) à

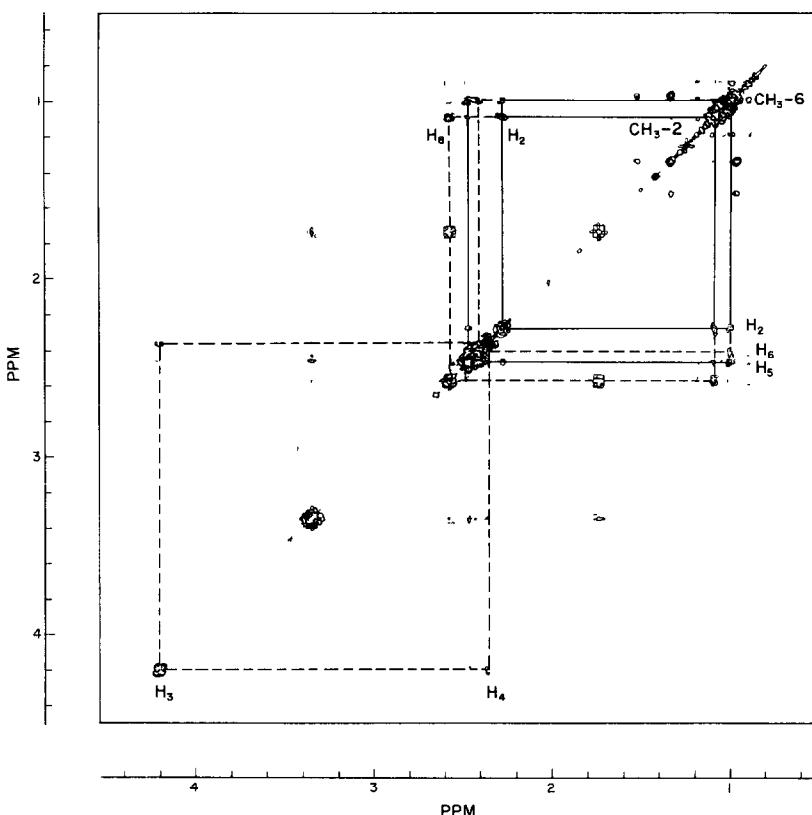


Fig. 8. Composé 6: contour plot 2D NOESY. Séquence d'impulsion D_1 90°, D_0 90°, τ_m 90°. Acquisition D_1 délai de relaxation = 5 sec. D_0 = délai incrementable. τ_m temps de mixage = 1,2 sec. Nombre d'expérience = 512. Nombre d'acquisition par expérience = 16.

partir de 0,800 g de phénylpenténone 1 dans DMF-TBABr 0,1 M (Rdt = 34%). Les deux isomères 2 et 3 sont séparés par chromatographie sur plaque de silice (éluant: Et_2O à 30%; éther de pétrole à 70%). Cristaux blancs, $F = 172^\circ$, IR (KBr): $\nu_{\text{OH}} = 3500 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS): cf. Tableau 3, ^{13}C révèle la présence de 2Me, 1CH₂, 3CH, un carbone quaternaire, deux carbones quaternaires aromatiques et 1CO. SM (70 eV): 320 (M^+ , 5%), 305 ($\text{M}-\text{Me}$, 5%), 291 ($\text{M}-\text{Et}$, 10%), 201 ([diméthyl-2,4-phényl-3-cyclobutanol] $^+$, base). (Analyse $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$: Tr: 82,3, H, 7,7%).

10%), 202 (pic de base). (Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2$: calc: C, 81,9; H, 7,5; Tr: C, 81,8; H, 7,5%).

Diméthyl-2,6-diphényl-5,7-bicyclo[2,2,2]octanediol-1,3 (6). Cristaux blancs, $F = 136^\circ$ (Rdt = 56%), IR (KBr): $\nu_{\text{OH}} = 3560 \text{ cm}^{-1}$ (pic fin), 3480 cm^{-1} (pic large). RMN ^1H (CDCl_3 , TMS): cf. Tableau 3. SM (70 eV): 322 (M^+ , 30%), 202 (pic de base). (Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2$: Tr: C, 82,0; H, 7,5%).

REFERENCES

- 1 M. M. Baizer, *Tetrahedron* **40**, 935 (1984).
- 2 M. M. Baizer, J. L. Chrunga et D. A. White, *Tetrahedron Lett.* 5209 (1973).
- 3 F. Fournier, J. Berthelot et J. J. Basselier, *Tetrahedron* **41**, 5667 (1985).
- 4 A. Albisson et J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4213 (1971).
- 5 S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 324 (1964).
- 6 E. Lamy, L. Nadjo et J. M. Saveant, *Electroanal. Chem.* **50**, 141 (1974).
- 7 J. M. Saveant, *Acta Chem. Scand.* **B37**, 365 (1983).
- 8 A. Bax et R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **44**, 542 (1981).

Réduction des produits obtenus par électrolyse

Composé 2 ou 3 (100 mg) en solution dans le MeOH à l'ébullition est traité 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' Et_2O , la phase organique est séchée et évaporée. Le produit brut est évaporé par chromatographie sur plaque de silice (éluant: Et_2O à 30%; éther de pétrole à 70%).

Méthyl-2-(oxo-1-propyl)-4-diphényl-3,5-cyclohexanol (5). Cristaux blancs, $F = 144^\circ$ (Rdt = 65%), IR (KBr): $\nu_{\text{OH}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (bande large), $\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS): cf. Tableau 2. SM (70 eV): 322 (M^+ ,