

REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DES DERIVES CARBONYLES INSATURES
 IX. INDANONES ET TETRALONES : ELECTROLYSES MIXTES
 EN PRESENCE D'ELECTROPHILES

ARMELLE ORLIAC-LE MOING, JACQUES DELAUNAY, ALAIN LEBouc^(a)
 et JACQUES SIMONET^{(b)*}

Laboratoire d'Electrochimie organique, U.A. CNRS n° 439

(a). U.C.O., B.P. 808, 49005 Angers Cédex, France

(b). Université de Rennes 1, B.P. 25 A, 35042 Rennes Cédex, France.

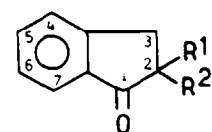
(Received in France 10 February 1985)

Résumé - Il est montré que les composés carbonylés activés de type cyclique, tels que les tétralones et les indanones, peuvent présenter un comportement assez particulier quand ils sont réduits en présence d'électrophiles. Deux classes d'électrophiles ont été choisies : les halogénures d'alkyle et l'anhydride carbonique. La réactivité (alkylation et carboxylation) dépend le plus souvent de la nature de la cétone activée prise comme substrat.

Abstract - It is shown that activated cyclic carbonyl compounds, such as tetralones and indanones, can behave in a particular manner when they are reduced in presence of electrophiles. Two classes of electrophiles were chosen : alkyl halides and carbon dioxide. The reactivity (alkylation and carboxylation) often depends on the nature of the activated ketone used as a substrate.

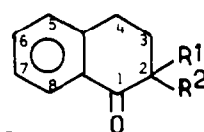
Le dérivé carbonylé demeure ^{1,2} un des substrats favoris de l'électrochimiste pour les nombreuses possibilités qu'il offre, soit en milieu aqueux (obtention d'alcools permettant d'envisager des synthèses asymétriques à partir de groupements prochiraux), soit en milieu organique très faiblement acide (formation de radicaux anions dimérisables ou dismutables). Néanmoins, la réactivité électrochimique des dérivés carbonylés reste étroitement liée à l'environnement du groupement carbonyle et il est bien connu que la présence d'un cycle aromatique en α orientera ¹ les réactions de façon tout à fait différente du cas où des groupements éthyléniques ² ou acétyléniques ³ sont conjugués au carbonyle.

Pourtant, parmi la longue liste des cétones α aromatiques réduites cathodiquement, il n'est fait que très rarement ^{4,5} mention de benzocyclanones activées par un cycle aromatique. Il est proposé de présenter ici la réduction électrochimique de telles cétones, en particulier les indanones 1 ou les tétralones 2 substituées



1

	R ¹	R ²
(a)	CH ₃	H
(b)	C ₆ H ₅	H
(c)	CH ₃	CH ₃
(d)	CH ₃	n.C ₄ H ₉
(e)	CH ₃	C ₆ H ₅



2

	R ¹	R ²
(a)	CH ₃	H
(b)	CH ₃	CH ₃
(c)	CH ₃	C ₆ H ₅

L'étude ici réalisée concerne essentiellement la réactivité du radical anion formé à partir de 1 et 2 dans un environnement où il est suffisamment stable vis-à-vis des entités protonantes. Ainsi a-t-il été choisi de réaliser des électrolyses dans les solvants aprotiques dipolaires (essentiellement DMF) sur électrode de mercure ou sur carbone vitreux en présence d'halogénure d'alkyle ou d'anhydride carbonique. Il est bien évident que dans de telles réactions la présence d'un hydrogène mobile en α du groupement carbonyle (cas 1a, 1b, 2a) ne permet pas de mettre en évidence la réactivité spécifique du radical anion mais celle, au contraire, de bases ou de nucléophiles formés indirectement. Ici néanmoins, le choix des structures 1 et 2 se justifie par la nécessité de connaître leur réactivité cathodique et de la comparer à celle des analogues $\alpha\beta$ insaturés étudiée par ailleurs ⁶ ; il importe également de souligner les différences dans la distribution des produits après électrolyse dans le cas de cycles carbonés plans (pour 1) et non plans (pour 2). Enfin, l'intérêt de tels substrats apparaît être fondé *a posteriori* quand on considère le résultat des électrolyses.

PARTIE EXPERIMENTALE

(A) - Préparation des indanones 1 -

Les indanones monosubstituées 1a et 1b sont obtenues selon ⁷ et ⁸. Les indanones disubstituées 1c, 1d et 1e sont préparées à partir de 1a et 1b par alkylation du carbone 2. Le carbanion est préparé par métallation avec le n.BuLi dans le THF ou NaNH₂ dans le glyme, puis mis en réaction avec l'iodure d'alkyle correspondant (CH₃I ou n.C₄H₉I). Les indanones sont purifiées par chromatographie sur gel de silice (éluant : cyclohexane 95 - acétate d'éthyle 5).

Les rendements et caractéristiques spectroscopiques sont les suivants :

- Diméthyl-2,2-indanone-1 1c, liquide incolore. Rdt = 60 %. RMN δ ppm(CDCl₃) 1,25 (s, 2 CH₃) ; 3,02 (s, CH₂). IR $\nu_{C=O}$ 1710 cm⁻¹.

- n-Butyl-2-méthyl-2-indanone-1 1d, liquide incolore. Rdt = 65 %. RMN δ ppm(CDCl₃) 1,25 (s, CH₃) 0,6-1,8 (m, C₄H₉) ; 3,01 (dd, CH₂, ²J = 17 Hz). IR $\nu_{C=O}$ 1710 cm⁻¹.

- Méthyl-2-phényl-2-indanone-1 1e, cristaux blancs, F = 113° C. Rdt = 75 %. RMN δ ppm(CDCl₃) 1,18 (s, CH₃) ; 3,49 (dd, CH₂, ²J = 17 Hz). IR $\nu_{C=O}$ 1700 cm⁻¹.

(B) - Obtention des tétralones 2 -

La méthyl-2-tétralone-1 est commerciale (ALDRICH)

La phényl-2-tétralone-1 est préparée selon ⁹.

La diméthyl-2,2-tétralone-1 et la méthyl-2-phényl-2-tétralone-1 sont obtenues selon la technique décrite précédemment (action du n.butyl lithium ou d'une suspension d'amidure de sodium dans le glyme, suivie d'une méthylation par l'iodure de méthyle ajouté en excès dans le milieu réactionnel).

- Diméthyl-2,2-tétralone-1 2b, liquide. Rdt = 60 %. RMN δ ppm(CDCl₃) 1,96-2,98 (2t, CH₃) ; 1,22 (s, CH₃). IR $\nu_{C=O}$ 1710 cm⁻¹.

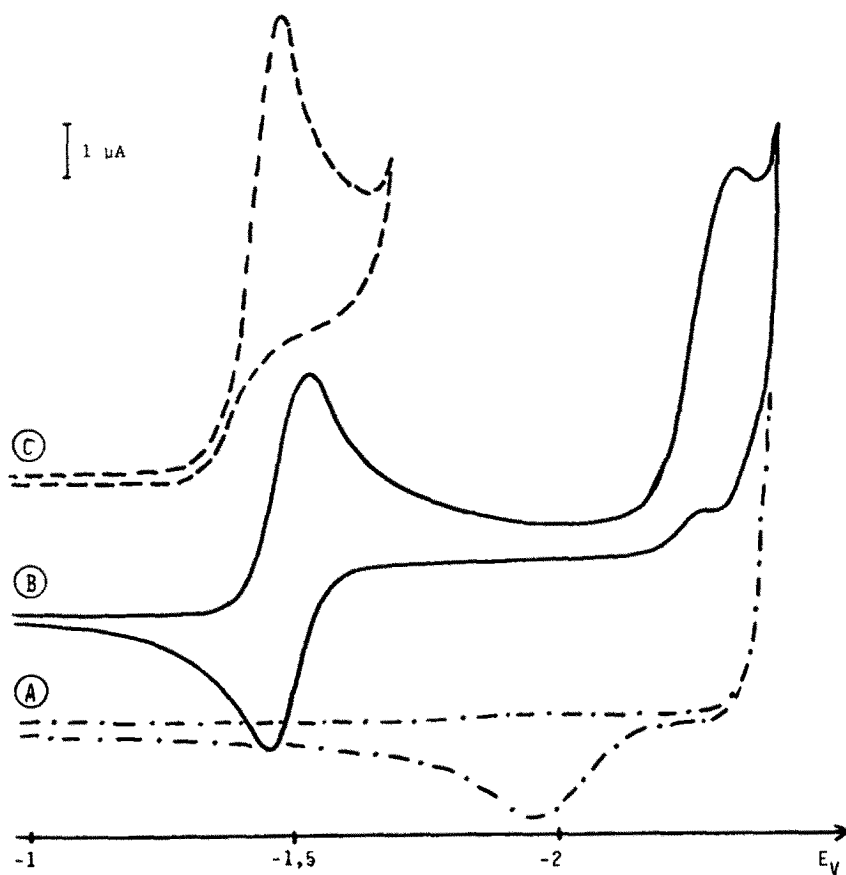
- Méthyl-2-phényl-2-tétralone-1 2c, liquide. Rdt = 55 %. RMN δ ppm(CDCl₃) 1,5 (s, CH₃) ; 2,5-3 (m, CH₂) ; 7,4 (m, H aromatique).

(C) - Voltammétrie cyclique des indanones 1 et des tétralones 2 -

La réduction des indanones 1 et des tétralones 2 est étudiée en voltammétrie cyclique sur micro-électrode de mercure, l'électrode de référence étant Ag/AgI/I⁻ 0,1 M.

La concentration en cétone est de 3.10⁻³ M dans le DMF/Bu₄NI 0,1 M. Les indanones 1 et les tétralones 2 présentent une première vague de réduction monoélectronique réversible en milieu aprotique (sauf 1b qui n'est pas stable en milieu DMF). L'addition d'halogénure d'alkyle et de CO₂ supprime la réversibilité et augmente jusqu'à doubler l'intensité du pic de réduction.

La deuxième étape de la réduction se situe à des potentiels très négatifs (ΔE moyen 0,75 V). Le courant est souvent supérieur à 1 F et peut correspondre à la coupure du carbinol se superposant à celle du deuxième transfert sur le carbonyle.



Voltamétrie de 1c

(A) Solution 0,1 M de Bu_4NI dans le DMF.

(B) Indanone 1c (concentration $3 \cdot 10^{-3}$ M)

(C) Indanone 1c (concentration $3 \cdot 10^{-3}$ M) + saturation de la solution en CO_2

Electrode de référence : $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{I}^-$ 0,1 M.

$v = 0,1$ V/s

Tableau 1. Etude voltampérométrique des indanones 1 et tétralones 2.

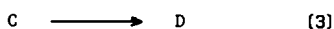
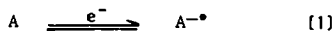
Substrat	E ₁ (V)	n _{F/M}	E ₂ (V)	n _{F/M}	ΔE(V)
<u>1a</u>	-1,50	1*	< -2,2		
<u>1b</u>	-1,40	1	< -2,2		
<u>1c</u>	-1,52	1*	-2,32	1,40	0,80
<u>1d</u>	-1,54	1*	< -2,15		
<u>1e</u>	-1,44	1*	-2,26	1,42	0,82
<u>2b</u>	-1,54	1*	62,30	1,45	0,76
<u>2c</u>	-1,53	1*	-2,33	1	0,80

* réversible

Toutes les électrolyses préparatives sont réalisées au potentiel de pic de la première vague.

(D) - Electrolyses en présence d'halogénures d'alkyle -

Les réductions indirectes impliquant les halogénures d'alkyle RX sont désormais bien connues 10-15 ; il est maintenant décrit de nombreux exemples de transferts d'électron en solution initiés par des réactifs électroformés : radicaux anions 11,12,16, anions 17, dianions 18, radicaux dianions 19. Les substituants réduits par un tel mécanisme sont dans la plupart des cas, des molécules dont l'intermédiaire subit une réaction chimique rapide et irréversible ; en effet, si le transfert d'électron en phase homogène est représenté par :



l'équilibre [2] est thermodynamiquement défavorisé puisque le composé B se réduit à un potentiel plus négatif que A. Ce n'est donc que dans le cas où C subit une réaction chimique irréversible (équation [3]) que le composé pourra être globalement réduit en solution. Les halogénures d'alkyle dont le radical anion a une durée de vie extrêmement courte ($RX^{\bullet-} \rightarrow R^{\bullet} + X^-$), sont candidats à des réactions de fonctionnalisation par $R^{\bullet}$ (addition radicalophile sur A, ou couplage radicalaire avec $A^{\bullet-}$).

Ainsi la réduction électrochimique de dérivés organiques donnant des radicaux anions suffisamment stables et réducteurs, conduit, en présence de RX, à des produits alkylés. Cette méthode permet par exemple la dihydroalkylation d'hydrocarbures aromatiques 11,15, d'oléfinés activés 11,13,15, de cétones aromatiques 14 et d' α -dicétones 20. Mais généralement les sites d'alkylation sont nombreux et des mélanges complexes sont obtenus lors des électrolyses. Ainsi, dans le cas de cétones aromatiques, le couplage entre le radical anion du substrat et le radical alkyle conduit à des alcools, mais des produits secondaires (éthers, cétones alkylées sur le cycle) sont également isolés.

Concernant 1 et 2, les électrolyses sont effectuées dans une cellule Metrohm - catholyte 80 cm³ d'une solution 0,1 M de Bu₄NI dans DMF - sur nappe de mercure (s = 12 cm²) ; l'électrolyte de référence est une électrode Ag/AgI/I⁻ 0,1 M.

La concentration en substrat est 0,05 M ; la concentration en halogénure d'alkyle 0,1 M.

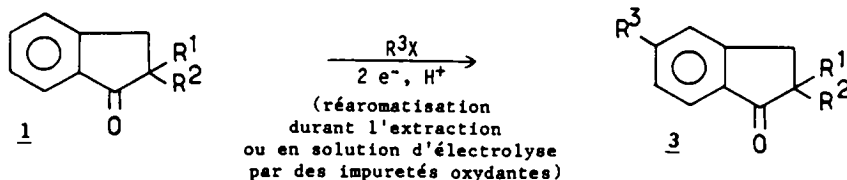
Après électrolyse (consommation : 2 à 2,4 F) le DMF est évaporé sous pression réduite ; le résidu est dilué avec 100 cm³ de benzène ; le Bu₄NI est filtré et la solution benzénique lavée à l'eau. Après évaporation du benzène, l'huile résiduelle est chromatographiée.

1°) . Réduction des indanones 1 .

Les produits isolés et identifiés correspondent principalement à trois types de réactions :

- monoalkylation du cycle aromatique ;
- dialkylation du cycle aromatique ;
- hydroalkylation du groupement carbonyle.

a). Monosubstitution sur le cycle aromatique .



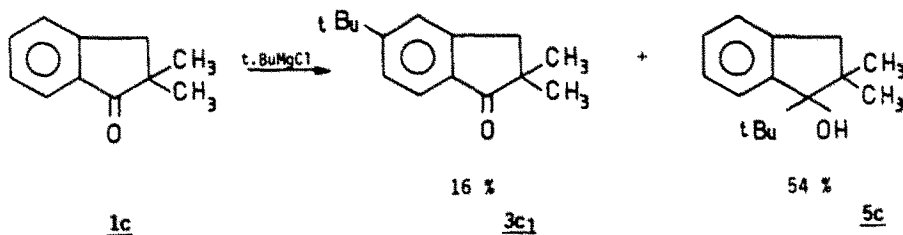
Il n'a été observé qu'une monosubstitution en 5 sur le cycle aromatique. Les caractéristiques des indanones 3 sont données dans le tableau 2.

Tableau 2. Rendements et caractéristiques RMN et IR des indanones monoalkylées **3** obtenues par électrolyse de **1a**, **1c**, **1d** et **1e** en présence de R^3X

produit d'électrolyse [cétone de départ [*]]	R ¹	R ²	R ³	Agent d'alkylation	R. M. N. δ ppm (CDCl ₃)	IR ν_{CO} cm ⁻¹	Rdt %
3a [1a]	CH ₃	H	<i>t</i> .Bu	<i>t</i> .BuBr	1,30 (s, CH ₃) 1,38 (s, <i>t</i> .Bu) 2,5-3,8 (m, CH ₂ , CH)	1705	10
3c1 [1c]	CH ₃	CH ₃	<i>t</i> .Bu	<i>t</i> .BuBr	1,16 (s, CH ₃) 1,34 (s, <i>t</i> .Bu) 3,00 (s, CH ₂)	1705	30
3d1 [1d]	CH ₃	<i>n</i> .Bu	<i>t</i> .Bu	<i>t</i> .BuBr	1,20 (s, CH ₃) 1,38 (s, <i>t</i> .Bu) 0,8-1,8 (m, <i>n</i> .Bu) 3,00 (dd, CH ₂) (J=17 Hz)	1710	48
3e1 [1e]	CH ₃	C ₆ H ₅	<i>t</i> .Bu	<i>t</i> .BuBr	1,40 (s, <i>t</i> .Bu) 1,66 (s, CH ₃) 3,44 (dd, CH ₂) (J=17 Hz)	1705	55
3c2 [1c]	CH ₃	CH ₃	<i>n</i> .Bu	<i>n</i> .BuBr	1,24 (s, CH ₃) 0,9-1,8 (m, <i>n</i> .Bu) 2,97 (s, CH ₂)	1708	20
3d2 [1d]	CH ₃	<i>n</i> .Bu	<i>n</i> .Bu	<i>n</i> .BuBr	1,22 (s, CH ₃) 0,7-1,8 (m, <i>n</i> .Bu) 3,00 (s, CH ₂)	1708	20
3e2 [1e]	CH ₃	C ₆ H ₅	<i>i</i> .Pr	<i>i</i> .PrI	1,30 (d, <i>i</i> .Pr) 1,65 (s, CH ₃) 3,05 (m, CH) 3,44 (dd, CH ₂) (J=17 Hz)	1708	45

* **1b** n'est pas stable dans le DMF.

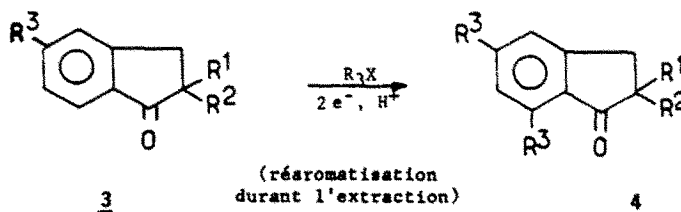
L'orientation de la substitution sur le carbone 5 a été confirmée grâce à la préparation par voie chimique de l'indanone **3c1**, et l'étude de son spectre de RMN à 250 MHz.



t-Butyl-5-diméthyl-2,2-indanone-1 **3c1**. RMN ¹H δ ppm(CDCl₃) 1,16 (s, 2 CH₃) ; 1,34 (s, *t*.Bu) ; 3,00 (s, CH₂) ; 7,47 (m, H₆ , J_{H6-H7} = 8 Hz) ; 7,52 (m, H₄ , J_{H4-H6} = 1,5 Hz) ; 7,60 (d, H₇).

b). Disubstitution sur le cycle aromatique .

Les indanones substituées **3** étant elles-mêmes réductibles à un potentiel voisin de celui des indanones **1**, des disubstitutions ont été observées. La seconde substitution sur le cycle aromatique se fait sur le carbone n° 7.



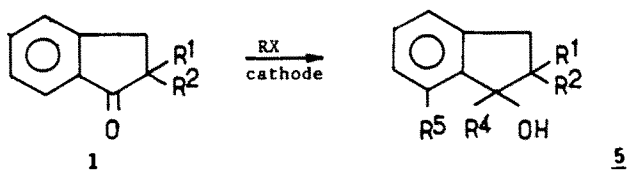
Les rendements et caractéristiques RMN et IR des indanones **4c** et **4d** sont données dans le tableau 3.

Tableau 3. Rendements et caractéristiques RMN et IR des indanones dialkylées 4

Substrat	produit d'électrolyse	R ¹	R ²	R ³	R. M. N. δ ppm CDCl ₃	IR $\nu_{C=O}$ cm ⁻¹	Rdt %
<u>1c</u>	<u>4c</u>	CH ₃	CH ₃	t.Bu	1,16(s, 2 CH ₃) 1,34(s, t.Bu ⁵)*, 1,44(s, t.Bu ⁷)* 2,98(s, CH ₂) 7,36(d, H ⁴), 7,46(d, H ⁶) (⁴ J _{H⁴-H⁶} = 1,5 Hz)	1700	16
<u>1d</u>	<u>4d</u>	CH ₃	n.Bu	t.Bu	1,20(s, CH ₃) 1,35(s, t.Bu ⁵)*, 1,47(s, t.Bu ⁷)* 2,95(dd, CH ₂) (2J = 17 Hz) 7,28(d, H ⁴) 7,43(d, H ⁶)	1700	6

* δ attribué par comparaison avec 3c1 et 3d1

c). Addition sur le groupement carbonyle .

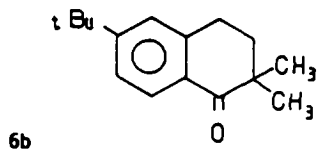
Tableau 4. Rendements et caractéristiques spectrales (RMN et IR) des indanols 5.

Produit d'électrolyse (cétone de départ)	R ¹	R ²	Agent d'alkylation présent	R ⁴	R ⁵	R. M. N. δ ppm (CDCl ₃)	IR ν_{OH} cm ⁻¹	Rdt %
<u>5a1</u> (1a)	CH ₃	H	n.BuBr	nBu	H	0,8-1,6 (m, CH ₃ et nBu) 1,65 (s, OH) 2,28-3,2 (m, CH ₂ et CH)	3400	15
<u>5a2</u> (1a)	CH ₃	H	t.BuBr	tBu	H	0,98 (d, CH ₃) 0,97 (s, tBu) 1,7 (s, OH) 2,56 (t, CH ₂) 2,68-3,4 (m, CH)	3500	12
<u>5c1</u> (1c)	CH ₃	CH ₃	t.BuBr	H	H	1,05 (s, CH ₃) 1,20 (s, CH ₃) 1,78 (s, OH) 2,74 (s, CH ₂) 4,7 (s, CH)	3450	12
<u>5c2</u> (1c)	CH ₃	CH ₃	n.BuBr	nBu	H	0,98 (s, CH ₃) 1,15 (s, CH ₃) 0,7-1,6 (m, nBu) 1,65 (s, OH) 2,7 (s, CH ₂)	3460	29
<u>5c3</u> (1c)	CH ₃	CH ₃	t.BuBr	tBu	H	0,94 (s, CH ₃) 1,07 (s, tBu) 1,42 (s, CH ₃) 1,7 (s, OH) 2,75 (dd, CH ₂) (J=15,5 Hz)	3540	20
<u>5e1</u> (1e)	CH ₃	C ₆ H ₅	t.BuBr	H	H	1,27 (s, CH ₃) 1,95 (s, OH) 3,2 (dd, CH ₂) (J = 16 Hz) 5,39 (s, H)	3400	17
<u>5e2</u> (1e)	CH ₃	C ₆ H ₅	t.PrI	iPr	H	0,72 (d, iPr) 1,08 (d, iPr) 2 isomères 1,35 (s, OH) 1,72 (s, CH ₃) 2,1-2,6 (m, CH) 3,28 (dd, CH ₂) (J = 16 Hz)	3560	8
<u>5c4</u> (1c)	CH ₃	CH ₃	t.Bu	tBu	tBu	0,95 (s, CH ₃) 1,08 (s, tBu) 1,32 (s, tBu ⁷) 1,40 (s, CH ₃) 1,67 (s, OH) 2,73 (dd, CH ₂) (J=15,5 Hz)	3500	6

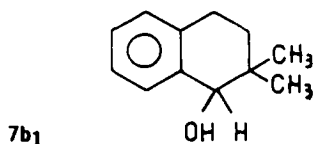
2°) . Réduction des tétralones .

Des résultats assez similaires sont obtenus par électrolyse des tétralones α -disubstituées. Ainsi, avec la diméthyl-2,2 tétralone **2b** on observe la réaction d'alkylation suivante :

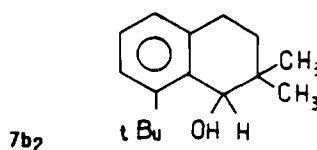
- avec le bromure de t.butyle (deux fois la quantité stoechiométrique) on peut séparer quatre produits par chromatographie sur colonne de silice (éluant : cyclohexane 95 - acétate d'éthyle 5).



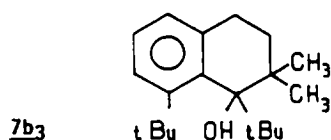
t-Butyl-6 diméthyl-2,2 tétralone-1. Rdt = 40 %.
RMN δ ppm(CDCl₃) 1,22 (s, 2 CH₃) ; 1,34 (s, t-Bu) ;
1,75-3,15 (2m, 2 CH₂). IR $\nu_{C=O}$ 1675 cm⁻¹.



Diméthyl-2,2 tétralol-1. Rdt = 10 %.
RMN δ ppm(CDCl₃) 0,97 (s, 2 CH₃) ; 1,70 et 2,76 (2t, CH₂) ; 1,80 (s, OH) ; 4,17 (s, H). IR ν_{OH} 3500 cm⁻¹

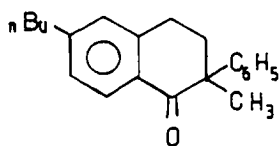


t-Butyl-8 diméthyl-2,2 tétralol-1. Rdt = 10 %.
RMN δ ppm(CDCl₃) 1,00 (s, 2 CH₃) ; 1,30 (s, t-Bu) ;
1,60 et 2,80 (2t, CH₂) ; 1,70 (s, OH) ; 4,25 (s, CH).
IR ν_{OH} 3600 et 3440 cm⁻¹.



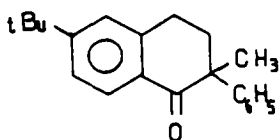
Di-t-butyl-1,8 diméthyl-2,2 tétralol-1. Rdt = 10 %.
RMN δ ppm(CDCl₃) 0,75 (s, 2 CH₃) ; 1,02 et 1,25 (2s, 2 t-Bu) ; 1,4-1,7 - 2,6-3,0 (2m, CH₂). IR ν_{OH} 3500 cm⁻¹

Dans les mêmes conditions, la méthyl-2 phényl-2 tétralone-1 **2c** réduite en présence de bromure de n.butyle conduit à séparer le dérivé suivant par chromatographie comme précédemment :



n-Butyl-6 méthyl-2-phényl-2 tétralone-1. Rdt = 40 %.
RMN δ ppm(CDCl₃) 0,9 (t, CH₃) ; 1,10-1,35 (m, 2 CH₂) ;
1,55 (s, CH₃) ; 2,30-2,55 (m, CH₂) ; 2,85-3,10 (CH₂) ;
8,05 (m, aromatique). IR $\nu_{C=O}$ 1680 cm⁻¹.

- en présence de bromure de t.butyle on peut isoler :



t-Butyl-6 méthyl-2-phényl-2 tétralone-1. Rdt = 60 %.
RMN δ ppm(CDCl₃) 1,30 (s, t-Bu) ; 1,50 (s, CH₃) ;
2,30-2,55 (m, CH₂) ; 2,70-2,85 (m, CH₂) ; 8,10 (d, aro-
matique). IR $\nu_{C=O}$ 1675 cm⁻¹

(E) - Electrolyses mixtes en présence d'anhydride carbonique -

Les électrolyses mixtes impliquant CO_2 sont intéressantes car elles permettent d'exploiter les propriétés électrophiles de ce gaz utilisé le plus souvent à saturation à pression ordinaire ou sous pression modérée. Vis-à-vis de CO_2 , l'action nucléophile des radicaux anions ou d'anions organiques formés à la cathode rend possible la synthèse d'acides ou de diacides dont le rendement dépend souvent des conditions d'électrolyses. A noter que l'établissement d'un mécanisme est difficile puisque le radical anion de l'anhydride carbonique peut lui-même avoir des propriétés nucléophiles vis-à-vis de dérivés organiques d'électroactivité peu différente de celle trouvée pour CO_2 .

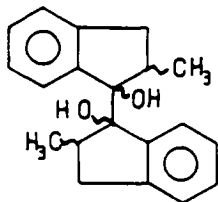
Dans ces conditions, la distribution des produits et leur mécanisme de formation doivent impérativement prendre en compte l'ordre relatif des potentiels standards des substrats constituant le mélange. Concrètement, la carboxylation électrochimique réalisée dans les solvants aprotiques a été décrite pour un grand nombre de substrats : hydrocarbures aromatiques, oléfines, cétones, halogénures d'alkyle ²¹⁻²⁷ ; c'est ainsi qu'avec des composés carbonylés aromatiques (benzophénone par exemple), des acides-alcools sont obtenus ²⁴ ; des dicarboxylations sont observées dans le cas d'hydrocarbures aromatiques et d'aryléthyléniques ^{23, 28} ; les cétones aromatiques et aliphatiques α, β insaturées sont, par contre, converties en γ cétoacides correspondants ²⁵⁻²⁷. Toutefois, dans le cas de l'acétophénone ou du para-anisalaldéhyde ²⁴, la formation de pinacols est observée par réduction dans le DMF en présence de CO_2 . Dans de telles conditions CO_2 pourrait jouer (associé avec l'eau résiduelle dans le solvant) le rôle de donneur de protons.

Il convient d'ajouter également la possibilité de réaliser des oligomérisations contrôlées (réduction cathodique du mélange éthylène-anhydride carbonique) et de réaliser, par coupure sélective de certaines liaisons carbone-halogène, des nucléophiles particulièrement efficaces vis-à-vis de CO_2 dans des conditions expérimentales bien précises (synthèse d'acides α benzyliques) ²⁹.

Les électrolyses préparatives de 1 et 2 sont réalisées au potentiel de la première vague de réduction, dans une cellule en H à trois compartiments, sur nappe de mercure ($s = 12 \text{ cm}^2$) constamment agitée (électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{I}^-$ 0,1 M). Le catholyte est une solution 0,1 M de Bu_4NI dans le DMF maintenue constamment en saturation de CO_2 (quantité de substrat organique mise en jeu : M/200 dans 70 cm^3 de catholyte). En fin d'électrolyse, on méthyle les carboxylates en esters au moyen de MeI : l'extraction des dérivés méthylés s'avère être en effet plus facile que celle des acides carboxyliques correspondants.

1°) . Réduction des indanones .a). Réduction de la méthyl-2 indanone-1 .

On obtient un mélange de trois diastéréoisomères - sur les six possibles - du pinacol 8. Le rendement global de ces trois isomères, non séparés, est faible : 25 %.

8

Bis-1,1'-[méthyl-2 indanol-1]. Cristaux blancs.
RMN δ ppm(CDCl_3/TMS) 0,40 (d, CH_3) ; 0,68 (d, CH_3) ; 0,72 (d, CH_3). IR ν_{OH} 3440 et 3520 cm^{-1} .

b). Réduction de la diméthyl-2,2 indanone-1 .

La réduction de la diméthylindanone 1c donne, outre la formation de pinacols, des petites quantités de :

- diméthyl-2,2 indanol-1 5c1. Rdt = 5 %.

- carbométhoxy-1 diméthyl-2,2 indanol-1 10.

Cristaux blancs, F = 49°C . Rdt = 4 %. RMN δ ppm(CDCl_3/TMS) 1,05 (s, CH_3) ; 1,12 (s, CH_3) ; 2,88 (dd, CH_2) ; 3,69 (s, OCH_3) ; 3,85 (s, OH). IR (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm^{-1} ; ν_{OH} 3500 cm^{-1} .

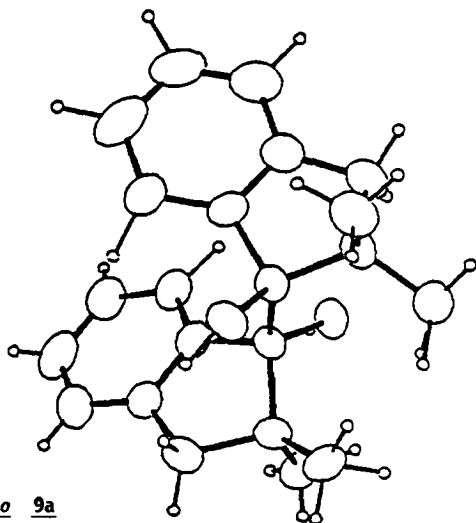
Les produits principaux de cette réduction sont les pinacols diastéréoisomères 9a et 9b que nous avons séparés et purifiés.

- Bis-1,1'-[diméthyl-2,2 indanol-1] thréo 9a

Cristaux blancs, F = 140°C . Rdt = 19 %.

La structure de ce composé a été démontrée par rayons X. Le spectre démontre que ce dérivé thréo est de configuration R-R.

RMN δ ppm(CDCl_3/TMS) 0,86 (s, 2 CH_3) ; 1,72 (s, 2 CH_3) ; 2,32 (d, CH_2 , $2J = 15 \text{ Hz}$). IR ν_{OH} 3565 et 3580 cm^{-1} .

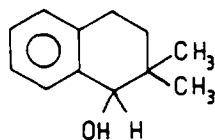
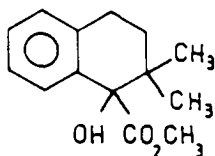
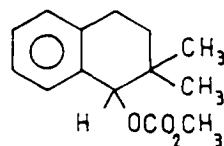
Bis-1,1'-[diméthyl-2,2 indanol-1] thréo 9a

- Bis-1,1'-[diméthyl-2,2-indanol-1] *méso* **9b**. Cristaux blancs, $F = 106^\circ$. Rdt = 17 %. RMN δ ppm (CDCl_3/TMS) 1,04 (s, 2 CH_3) ; 1,38 (s, 2 CH_3) ; 2,47 (s, 2 CH_2) ; 2,71 (s, 2 OH). IR ν_{OH} 3460 et 3530 cm^{-1} .

Pour ces deux indanones **1a** et **1c**, il apparaît que les conditions expérimentales sont favorables à la réaction de couplage et la formation de pinacols est intéressante puisque de tels diols obtenus à partir de benzocyclanones α' disubstituées ne sont pas connus et n'ont pu être préparés par voie chimique. Seuls sont décrits ^{4,5} pour les indanones et des cyclanones, des dimères obtenus dans des conditions particulières (présence de Cr^{III} dans le catholyte).

2°). Réduction de la tétralone **2b**.

De telles conditions expérimentales font qu'avec les tétralones il n'a jamais été possible d'obtenir les minacols. Ici la réduction conduit à l'addition de CO_2 sur le radical anion formé et à la réduction à deux électrons du groupement carbonyle

**7b1****11****12**

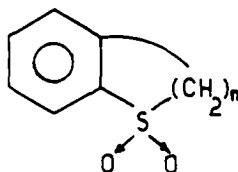
- Diméthyl-2,2-tétrahydro-1 **7b1** déjà décrit précédemment. Rdt = 23 %.

- Carbométhoxy-1-diméthyl-2,2-tétrahydro-1 **11**. Cristaux blancs, $F = 48^\circ \text{C}$. Rdt = 28 %. RMN δ ppm (CDCl_3/TMS) 0,96 (s, CH_3) ; 1,02 (s, CH_3) ; 1,4-1,9 (m, CH_2) ; 3,6 (s, OCH_3) ; 4,13 (s, OH). IR $\nu_{\text{C=O}}$ 1718 cm^{-1} ; ν_{OH} 3500 cm^{-1} .

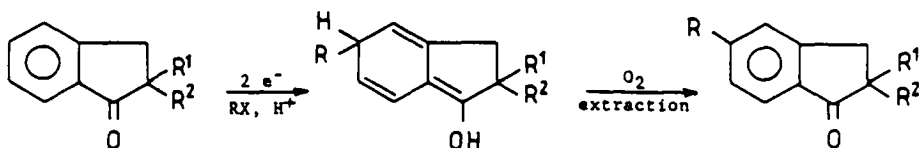
- (Diméthyl-2,2-tétrahydro-1,2,3,4-naphtyl) carbonate de méthyle **12**. Liquide. Rdt = 6 %. RMN δ ppm (CDCl_3/TMS) 0,94 (s, CH_3) ; 1,05 (s, CH_3) ; 1,75-2,2 (m, CH_2) ; 2,7-3,0 (m, CH_2) ; 3,76 (s, OCH_3) ; 5,45 (s, H^1). IR $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1} .

DISCUSSION

Les cétones cycliques aromatiques, telles les indanones et les tétralones, présentent un comportement assez particulier en ce qui concerne leur réduction électrochimique. Surtout pour les indanones non acides (R^1 et $\text{R}^2 \neq \text{H}$), la propension à la dismutation est extrêmement faible par comparaison avec ce qui est trouvé pour les cétones aromatiques (benzophénone, acétophénone) ou cétones éthyléniques aromatiques (exemples : benzalacétone, benzalacétophénone). En effet, l'écart de potentiel entre le premier pic et le deuxième pic est supérieur à 0,75 volt, ce qui implique une constante de dismutation K_D extrêmement faible ($K_D < 10^{-12}$). Une telle stabilisation électronique du radical anion paraît apportée par la tension du cycle, ce qui assure une coplanéité de la liaison C=O avec le cycle aromatique, et par conséquent une conformation particulière qui serait, en absence de protonation, peu électroactive. Il convient ici de souligner qu'une situation tout à fait comparable avait été trouvée par LAMM ³⁰ pour des sulfones aromatiques cycliques chez lesquelles la coupure du radical anion s'avérait être tout à fait originale pour $n=1$ et $n=2$, en conduisant à une scission "anormale" de la liaison $\text{C}_{\text{aromatique}}\text{-S}$.

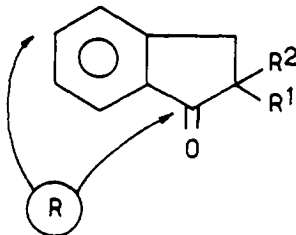


La structure du radical anion paraît alors être responsable de la réactivité particulière des indanones sous électrolyse mixte : non carboxylation en présence de CO_2 mais synthèse de nouveaux pinacols d'indanones inconnus jusqu'alors, alkylation privilégiée du cycle aromatique en présence d'halogénures d'alkyle tertiaires. Ici les rendements d'alkylation peuvent voisiner, voire dépasser, 50 % (Cf. tableau 2). Il y a alors dihydroalkylation dont le produit est stable dans le catholyte (en absence totale d'oxydant) jusqu'à l'extraction : on obtient alors une réaromatisation.



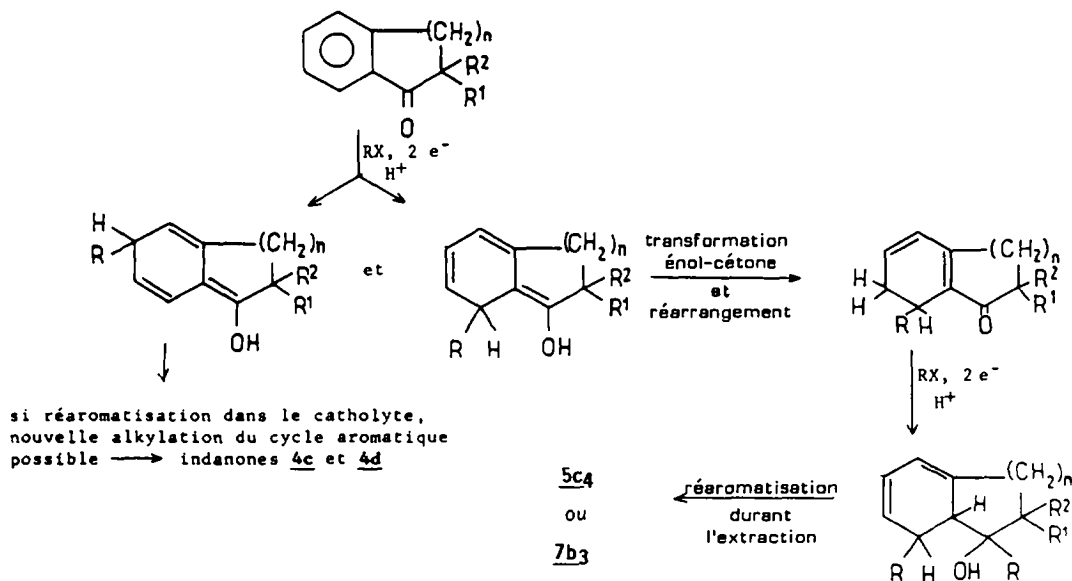
Des essais portant sur 1c et 1d, permettent d'isoler partiellement des indanones di-alkylées sur le cycle. Les rendements faibles suggèrent une réoxydation du dérivé dihydroalkylé par l'oxygène à l'état d'impureté dans le catholyte et une nouvelle réduction de l'indanone monoalkylée.

Une compétition peut aussi exister entre l'alkylation primaire du noyau et une alkylation du groupement carbonyle.



Ceci est particulièrement visible pour $R = t\text{-Bu}$: il apparaît dans ce cas que l'effet stérique dû aux groupements R^1 et R^2 peut jouer et privilégier l'alkylation du cycle aromatique. Quand $R = n\text{-Bu}$, l'encombrement de R^1 et R^2 ferait moins sentir son effet sur le taux d'alkylation sur le carbone du $C=O$, mais il est vrai qu'ici le radical anion peut se comporter vis-à-vis des halogénures d'alkyle primaires, non plus en réducteur de RBr mais en nucléophile, et la comparaison entre $n\text{-BuBr}$ et $t\text{-BuBr}$ s'avère peu rigoureuse, voire douteuse (de plus, les formes réduites à deux électrons de la fonction cétone peuvent aussi jouer le rôle de nucléophile).

Il conviendra de noter l'existence, bien que très limitée dans son importance, d'une alkylation uniquement en ortho du groupement carbonyle. A la fois pour 1 et 2 cette monoalkylation est associée à une réduction alkylante ou non du carbonyle (formation de 5c₄, tableau 4 et produits 7b₂ et 7b₃). Ceci implique qu'après monoalkylation du cycle aromatique, et en absence de tout processus de réoxydation permettant la réaromatisation, seule la forme ortho semiquinonique est électro-active au potentiel d'électrolyse du substrat cétonique 1 ou 2.



Ceci paraît tout à fait vraisemblable car on connaît ³¹ des exemples de plus grande facilité de réduction pour les cétones diéthyléniques conjuguées comparées aux isomères α' diéthyléniques.

Pour ce qui concerne la réactivité de 1 et 2 vis-à-vis de CO₂ sous activation cathodique, on notera une différence fondamentale entre indanones et tétralones. Seules, ces dernières réagissent "normalement" avec CO₂. Dans le cas des indanones, CO₂ associé à l'eau à l'état d'impureté jouerait non plus le rôle d'un électrophile vis-à-vis du radical anion du carbonyle, mais celui d'un donneur de proton. La très nette différence de comportement entre ces deux familles de cétones, bien que pas encore parfaitement élucidée, mérite néanmoins d'être soulignée. Il sera alors proposé la faible nucléophilie du radical anion de l'indanone, mais cette supposition mérite d'être vérifiée pour des analogues cycliques (cétoniques ou non) dont les formes réduites peuvent être aussi réactives vis-à-vis de l'anhydride carbonique.

Remerciements. Les auteurs tiennent à remercier le Professeur H. LUND pour les utiles discussions de ces résultats.

BIBLIOGRAPHIE

1. L.G. Feoktistov et H. Lund, dans Organic Electrochemistry, éd. M.M. Baizer et H. Lund, M. Dekker, 1983, chapitre 9, p. 315.
2. M.M. Baizer et L.G. Feoktistov, ibid., chapitre 10, p. 359.
3. a). C. Degrand, B. Grosjean et P.L. Compagnon, Bull. Soc. chim. Fr., 1973, 281.
b). C. Degrand et M. Lacour, Bull. Soc. chim. Fr., 1976, 817.
4. G. Majerus, E. Yax et G. Ourisson, Bull. Soc. chim. Fr., 1967, 4143 et 4147.
5. F. Fournier, J. Berthelot et Y.L. Pascal, Tetrahedron, 1984, **40**, 339.
6. M.A. Orliac-Le Moing, J. Delaunay et J. Simonet, Nouv. J. Chim., 1984, **8**, 217.
7. J. Colonge et G. Weinstein, Bull. Soc. chim. Fr., 1952, 463.
8. J. Matti, A.M. Laval-Verges et I. Emod, Bull. Soc. chim. Fr., 1963, **6**, 1176.
9. M. Campbell et D. Kidd, J. Chem. Soc., 1954, 2154.
10. J. Delaunay, M.A. Orliac-Le Moing et J. Simonet, J. Chem. Soc., Chem. Com., 1983, 820.
11. J. Simonet, H. Lund et M.A. Michel, Acta Chem. Scand., 1975, **B 29**, 489.
12. H. Lund et J. Simonet, J. Electroanal. Chem., 1975, **65**, 205.
13. C. Degrand et H. Lund, Nouv. J. Chim., 1977, **1**, 35.
14. L.H. Kristensen et H. Lund, Acta Chem. Scand., 1979, **B 33**, 735.
15. H. Lund, Denki Kagaku, 1977, **45**, 2.
16. C.P. Andrieux, C. Blocman, J.M. Dumas-Bouchiat et J.M. Saveant, J. Am. Chem. Soc., 1979, **101**, 3431.
17. H. Lund et L.H. Kristensen, Acta Chem. Scand., 1979, **B 33**, 495.
18. K. Boujlel et J. Simonet, Electrochim. Acta, 1979, **24**, 481.
19. A.M. Martre et J. Simonet, J. Electroanal. Chem., 1979, **97**, 287.
20. J. Simonet et H. Lund, Bull. Soc. chim. Fr., 1975, 2547.
21. J. Armand, C. Bellec, L. Boulares et J. Pinson, J. Org. Chem., 1983, **48**, 2847.
22. E. Lamy, L. Nadjo et J.M. Saveant, Nouv. J. Chim., 1979, **3**, 21.
23. R. Ziessel, Nouv. J. Chim., 1983, **7**, 613.
24. S. Wawzonek et A. Gundersen, J. Electrochem. Soc., 1960, **107**, 537.
25. J. Harada, Y. Sakakibara, A. Kumori et K. Sasuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1984, **57**, 611.
26. S. Wawzonek, Synthesis, 1971, **6**, 285.
27. S. Wawzonek et A. Gundersen, J. Electrochem. Soc., 1964, **111**, 324.
28. S. Gambino, G. Filardo et G. Silvestri, J. Appl. Electrochem., 1982, **12**, 549.
29. G. Silvestri (Communication personnelle).
30. K. Ankner, B. Lamm et J. Simonet, Acta Chem. Scand., 1977, **B 31**, 742.
31. Voir par exemple : D.H. Evans : "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", chap. XII-I ; Ed. : A.J. Bard et H. Lund, 1973, p. 32-34.