

La Photohalogénéation du Squelette
du Bicyclo(3.2.1)octène-2¹

C. W. Jefford² et E. Huang Yen

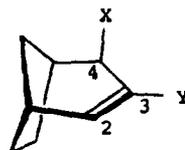
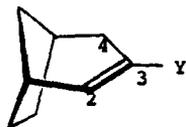
Institut de Chimie, Esplanade, Strasbourg, France
et
Chemistry Department, Temple University, Philadelphia,
Pa., E.U.

(Received 5 July 1966)

Le bicyclo(3.2.1)octène-2 (I), à cause de sa rigidité et de l'absence de tension angulaire, représente un système modèle pour étudier la chimie des systèmes cyclohexéniques. Comme suite d'un travail antérieur³ consacré aux réactions ioniques de I, nous avons souhaité d'étudier la réactivité des dérivés de I dans des conditions radicalaires.

Nous rendons compte ci-dessous des résultats préliminaires obtenus au cours de l'étude de la photohalogénéation des bromo-3 et phényl-3 bicyclo(3.2.1)octènes-2 (II et III).⁴

Une solution de N-bromosuccinimide et de II en quantités équimoléculaires dans le chloroforme à l'ébullition a été soumise à l'irradiation par la lumière ultraviolette pendant 20 heures.⁵ Dans ces conditions le produit II a été transformé avec un rendement de 10% en un seul produit de formule empirique $C_8H_{10}Br_2$ (IV). La structure de IV se trouve être identique à celle du produit obtenu par l'addition de dibromocarbène au norbornène.⁶



I	Y = H	IV	Y = X = Br
II	Y = Br	V	Y = C ₆ H ₅ , X = Br
III	Y = C ₆ H ₅	VI	Y = Br, X = Cl
		VII	Y = C ₆ H ₅ , X = Cl

Par conséquent, il est établi avec certitude que le substituant allylique de IV a pris la configuration exo en C₄.⁷ Les déplacements chimiques et les constantes de couplage correspondant aux protons vinyliques et allyliques de IV sont donnés dans le tableau.⁸

De façon analogue, la photobromation du phényl-3 bicyclo(3.2.1)octène-2 (III) fournit un seul produit de formule empirique C₁₄H₁₅Br (V). La structure (V) découle du spectre de r.m.n. (voir tableau). De plus, la photochloration des composés II et III, avec de l'hypochlorite de tertio-butyle dans le chloroforme, initiée par la lumière ultraviolette,⁵ fournit les deux produits attendus, c'est à dire, les dérivés allyliques halogénés possédant la configuration exo en C₄ (VI et VII). Une fois de plus, la considération des valeurs des constantes de couplage des protons allyliques en C₄ permet de leur attribuer la configuration exo (voir tableau). Ces résultats suggèrent donc tout d'abord la formation du radical en C₄ du squelette du bicyclo(3.2.1)octène-2, lequel ensuite subit l'attaque d'un atome d'halogène exclusivement du côté exo. Il est difficile d'apprécier l'effet stérique du pont

Tableau

Déplacements chimiques et constantes de couplages dus
aux protons vinyliques (B) et allyliques (A) des dérivés
du Bicyclo(3.2.1)octène-2 substitués en C₄ à 60 MHz

<u>Composé</u>	<u>Signal^a dû au Proton</u>	
	B	A
IV	380.0 Hz $^3J = 7.0$ Hz	269.0 Hz $^3J = 3.0$ Hz
V	375.5 $^3J = 6.9$	398.0 $^3J = 2.8$
VI	376.5 $^3J = 7.0$	250.5 $^3J = 2.8$
VII	368.0 $^3J = 6.9$	283.0 $^3J = 2.8$

a = chaque signal est un doublet élargi
par couplage à longue distance

éthanique au cours de la deuxième étape de cette réaction.

Il est cependant probable que le côté endo de la molécule n'est pas entièrement bloqué puisque les réactions du radical norbornyl-2 et du tosylate du bicyclo(3.2.1)octanol-3 fournissent beaucoup de produits substitués en position endo.⁹

Finalement, nos résultats actuels sont complémentaires de ceux antérieurement obtenus à partir des spectres de résonance magnétique nucléaire¹⁰ et paramagnétique électronique¹¹ des dérivés de I. En effet, il semble en découler que le recouvrement des orbitales de la double liaison avec la liaison C₄-H exo est meilleur qu'avec la liaison C₄-H endo.

Remerciements

Nous tenons à remercier la National Science Foundation dont l'appui financier a permis la réalisation de ce travail. Egalement, nous remercions vivement le Professeur D. Swern pour ses bons conseils et le Professeur G. Ourisson pour l'hospitalité de son laboratoire.

Bibliographie

1. VIIIème partie d'une série intitulée "La Stéréochimie du Système Bicyclo(3.2.1)octane".
2. En congé de l'Université de Temple, Philadelphie.
3. C. W. Jefford, S. Mahajan, J. Gunsher et B. Waegell; *Tetrahedron Letters*, No. 28, 2333 (1965).
4. La préparation du composé II à été décrite antérieurement, (B. Waegell et C. W. Jefford, *Bull. Soc. chim. France*, 844 (1964)). Le composé III provient de la réaction du magnésien du bromure de phényle avec la bicyclo(3.2.1)octanone-3.
5. H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965, p. 156.
6. C. W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn et B. Waegell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 2183 (1965).
7. La désignation exo signifie le côté de la molécule qui renferme le pont méthylénique.
8. Les spectres de r.m.n. étaient déterminés dans le tétrachlorure de carbone comme solvant. Les protons vinyliques et allyliques subissent le couplage avec ceux en tête de pont.
9. H. Kwart et J. L. Nyce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 2601 (1964); C. W. Jefford, J. Gunsher et B. Waegell, *Tetrahedron Letters* No. 38, 3405 (1965).
10. C. W. Jefford, J. Gunsher et K. C. Ramey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 4384 (1964).
11. G. A. Russell, K. Y. Chang et C. W. Jefford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 4383 (1965).