

ACETOLYSE DE TOSYLATES SPIRANNIQUES DE CONFORMATION FIGEE PAR UN GROUPE TERTIO-BUTYLE

Henri Christol, A. Paul Krapcho⁺, Robert C.H. Peters⁺⁺ et Claude Arnal

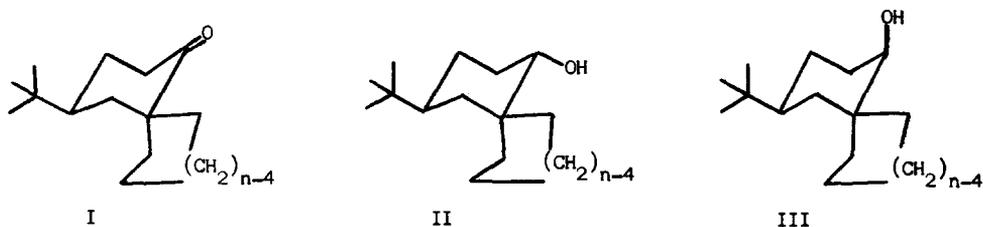
Ecole Nationale Supérieure de Chimie

8, rue de l'Ecole Normale - 34 - Montpellier - France

(Received in France 12 May 1969; received in UK for publication 10 June 1969)

Nous avons étudié la solvolysse par l'acide acétique de tosylates α -spiranniques dont le cycle fonctionnel porte un groupe t-butyle qui, pour rester équatorial, impose soit une des deux conformations chaises, soit une des formes croisées correspondantes, moins stables, mais qu'on ne peut éliminer à priori. Dans de tels systèmes, on peut mettre en évidence les facteurs stéréochimiques et la participation éventuelle du cycle en α' , sans avoir à tenir compte des changements de conformation chaise-chaise du cycle auquel est lié le groupe partant, ce qui n'a pu être fait dans des études analogues antérieures (1,2).

La synthèse des cétones I ($n = 5$ et 6) a été réalisée par dialkylation de la t-butyl-4 cyclohexanone avec l' α - ω -dibromoalcane correspondant, en présence de t-butylate de potassium dans le toluène (3). La réduction de I ($n = 5$ et 6) par la méthode de Meerwein-Ponndorf-Verley conduit à un mélange d'alcools (où prédomine le trans) qui a été séparé par chromatographie sur



alumine et qui a fourni les alcools purs trans II ($n = 5$ et 6) et cis III ($n = 5$ et 6). L'attribution de structure aux deux alcools est basée sur leur spectre RMN. Le proton au pied de l'hydroxyle, axial dans le composé trans, présente une largeur à mi-hauteur plus grande et résonne à un champ plus élevé que le proton correspondant du composé cis. Les tosylates, préparés à

+ Professeur de recherche de la Commission Franco-Américaine d'Echanges Universitaires et Culturels, 1968-1969, année sabbatique de l'Université du Vermont, Burlington, Vermont, USA.

++ Bourse de perfectionnement, 1968-1969, Gouvernement du Québec, Ministère de l'Education, CANADA, étudiant prédoctoral à l'Université du Vermont.

partir de chacun de ces alcools, ont été solvolysés dans AcOH tamponné par AcONa. Nous rapportons dans le tableau I les constantes de vitesse, la nature et le pourcentage des produits pour chacun de ces tosylates et pour leurs analogues non substitués par le groupe t-butyle. Si l'on compare les constantes de vitesse, à 50°, de VII et du tosylate de t-butyl-4 cyclohexyle trans (4) d'une part, de IV et du tosylate de t-butyl-4 cyclohexyle cis (4) d'autre part, on trouve un rapport de 25 et 208 respectivement.

La nature et le pourcentage des produits obtenus présentent une grande importance. On voit en effet que, pour les composés IV, VI et VII, on obtient de façon prépondérante les oléfines provenant de la migration d'une liaison carbone-carbone antiparallèle par rapport au groupe tosylate partant. Au contraire, à partir de V, se forme presque exclusivement l'oléfine bicyclique.

En comparant les deux composés IV et VI portant le groupe tosylate axial, on observe que IV réagit 121 fois plus vite que VI. On pourrait en trouver la raison dans une diminution de tension du cycle non fonctionnel dans l'état de transition lorsqu'il s'ouvre pour conduire aux composés bicycliques et participe à l'élimination ; cette diminution de tension est en effet plus favorable pour IV que pour VI. Cette participation rend d'ailleurs compte de la formation presque exclusive des oléfines d'augmentation de cycle à partir de IV ; au contraire, pour VI, la participation, moins favorable énergétiquement, empêche beaucoup moins la formation de spirène qui peut alors être formé compétitivement par perte d'un proton ou par participation de l'hydrogène axial en α' .

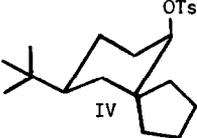
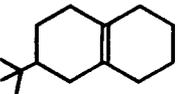
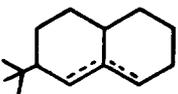
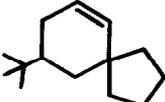
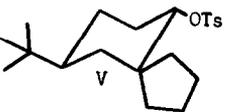
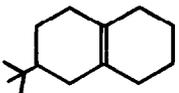
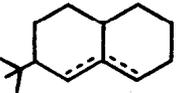
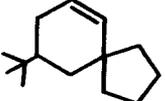
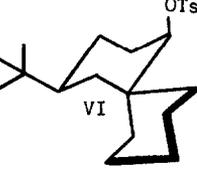
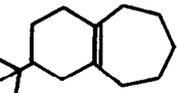
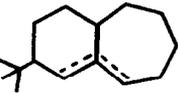
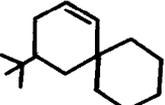
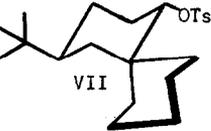
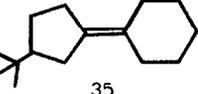
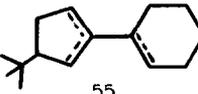
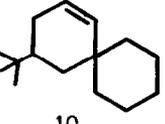
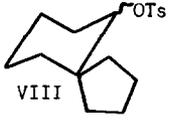
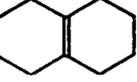
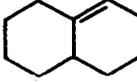
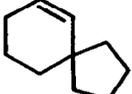
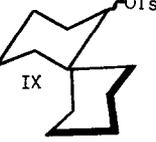
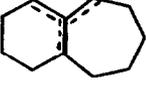
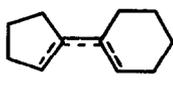
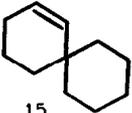
La faible diminution de vitesse observée lorsqu'on passe de IV (conformation rigide) à VIII (conformation flexible) peut simplement provenir de la petite énergie conformationnelle nécessaire dans VIII pour placer le groupe tosylate axial et donc rendre le cycle en C₅ susceptible de participer.

Entre IV et V, on note un rapport de vitesse de 23, alors que les produits obtenus dans les deux cas sont essentiellement les oléfines bicycliques dont toutefois les proportions sont différentes. Ces résultats sont en accord avec la possibilité de participation dans IV, mais il est évident que V doit réagir selon un mécanisme différent. Il est possible que V prenne une conformation d'énergie plus élevée, telle qu'une forme croisée (5), de manière à rendre maximale, dans l'état de transition, la participation la plus favorable énergétiquement, c'est à dire celle du cycle à 5 éléments. On peut aussi penser qu'il se forme initialement, dans la solvolyse de V, une paire d'ions qui se transpose en ion bicyclique tertiaire, processus qui n'exige qu'une faible énergie. Nos résultats ne permettent pas de trancher entre ces deux possibilités.

Enfin, on note que le tosylate axial VI réagit 2,6 fois moins vite que son isomère équatorial VII. De plus, alors que VI donne les produits d'augmentation de cycle et 33 % de spirène, VII conduit aux seuls produits de régression de cycle et à seulement 11 % de spirène. Ainsi, les produits prépondérants dans chaque cas sont ceux qui proviennent de la migration de la liaison C-C antiparallèle au groupe partant. Quoique l'augmentation de cycle (pour VI) et la régression (pour VII) soient toutes deux énergétiquement défavorables, elles conduisent à la formation d'intermédiaires tertiaires. Il est donc possible, aussi bien pour VI que pour VII, qu'il y ait, à l'état de transition, participation de la liaison C-C antiparallèle. La petite différence de vitesse en faveur du tosylate équatorial VII peut s'expliquer par une différence d'éner-

TABLEAU I

Constantes de vitesse et produits de l'acétolyse des tosylates spiranniques

Structure	$k \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ à 25° ^a	oléfines % ^b		
		Structure 1	Structure 2	Structure 3
 IV	51	 95	 4	 1
 V	2,2	 74	 25	 1
 VI	0,42	 58	 9	 33
 VII	1,1	 35	 55	 10
 VIII	21	 80	 19	 1
 IX	0,78	 27	 58	 15

- a) Toutes les valeurs ont été rapportées à 25°. Les tosylates VIII et IX ont été solvolysés à nouveau pour cette étude.
- b) Les pourcentages donnés pour les produits correspondent aux réactions réalisées à $60 \pm 0,1^\circ$. Dans tous les cas, à part les oléfines, on n'a trouvé que des quantités inférieures à 5 % d'acétates, et on a montré, dans le cas des composés IV et V, que ces acétates étaient transposés. Les oléfines ont été identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques ou par étude RMN.

gie dans les états de transition résultant des deux types de participation. Par ailleurs, le groupe tosylate équatorial dans VII paraît subir des interactions stériques avec deux groupes méthylènes du cycle flexibles en α , si bien que la faible accélération de vitesse correspondrait à une diminution de la compression stérique lorsqu'on passe de l'état initial à l'état de transition. Toutefois, on peut aussi considérer qu'il a possibilité pour VII de subir la solvolysé sans que la participation entre en jeu. Il y aurait formation d'une paire d'ions conduisant exclusivement soit, par transposition, à l'ion tertiaire de régression de cycle, soit au spirène.

Dans le cas du tosylate spirannique non substitué IX, on peut rendre compte de la formation des produits observés (3) en considérant que l'acétolyse s'est produite sur les deux conformations : axiale et équatoriale.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - A.P. Krapcho, J.E. McCullough et K.V. Nahabedian, J. org. Chem., 1965, 30, 139.
- A.P. Krapcho et J.E. McCullough, J. org. Chem., 1967, 32, 2453.
- (2) C. Arnal et H. Christol, Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 945.
- (3) M. Mousseron, R. Jacquier et H. Christol, Bull. Soc. chim. France, 1957, p. 346.
- (4) S. Winstein et N.J. Holness, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 5562.
- (5) V.J. Shiner, Jr. et J.G. Jewett, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 1382, 1383.