

DERIVES DU TERT-BUTYL-3 CYCLOHEXENE. III.- LES QUATRE CHLORHYDRINES-TRANS

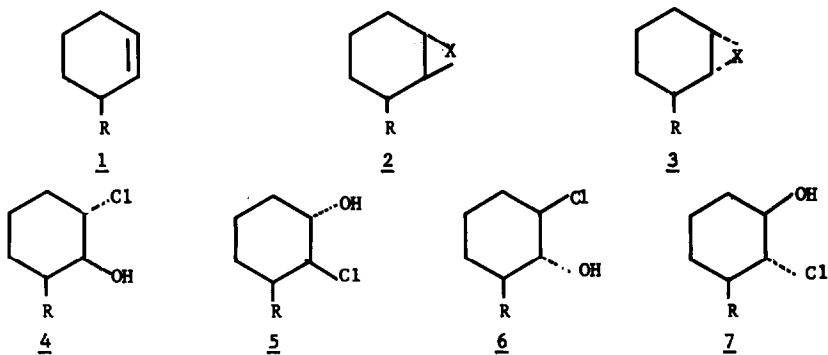
DU TERT-BUTYL-3 CYCLOHEXENE

JEAN-CLAUDE RICHER et CHRISTIAN FREPPEL

Département de Chimie, Université de Montréal, B. P. 6128  
Montréal, P.Q., Canada

(Received in France 12 September 1969; received in U.K. for publication 29 September 1969)

La stéréochimie de l'ouverture des époxydes du méthoxy-3 cyclohexène (1a) a été expliquée (1,2) en faisant appel au facteur polaire qui favorise les attaques au centre le plus éloigné du groupe méthoxy et en faisant l'hypothèse que l'état de transition lors de l'ouverture d'un époxyde ressemble au produit final. Dans le cadre de nos travaux (3,4) sur les dérivés du tert-butyl-3 cyclohexène (1b), nous avons été amenés à examiner la stéréochimie de l'ouverture des époxydes 2b et 3b par l'acide chlorhydrique gazeux. Pour fins de comparaison, les quatre chlorhydrines trans (4b et 7b) ont été préparées et leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau I. Leurs configurations ont été attribuées en se basant sur leurs modes de formation et leurs caractéristiques spectrales; de plus, le traitement en milieu basique de 4b et 7b conduit à l'époxyde 2b alors que dans les mêmes conditions, 5b et 6b livrent l'époxyde 3b.



a) R=OMe

b) R=tert-butyl et X=O

c) R=tert-butyl et X=Cl<sup>+</sup>

TABLEAU I  
 CARACTERISTIQUES DES QUATRE CHLORHYDRINES DERIVEES DU

TERT-BUTYL-3 CYCLOHEXENE

Produit	P.E. (0°C/mmHg)	$n_D^{26}$	CPG <sup>+</sup>	IR (cm <sup>-1</sup> )		RMN ( , ppm)			Dérivé <sup>++</sup> P.F. (0°C)
				C-O	C-Cl	CHOH	CHCl	Tert-Bu	
<u>4b</u>	P.F. 64-66		16.4	970	690	4.03	4.03	0.94	148-150
<u>5b</u>	P.F. 47-49		18.7	965	700	3.90	4.10	0.96	108-110
<u>6b</u>	58-61/0.2	1.4820	12.6	1065	710	3.31	3.78	1.00	80-81
<u>7b</u>	85-90/0.1	1.4872	15.5	1080	740	3.40	3.40	1.05	125-126

+ Temps de rétention, en minutes, mesurés à 125°C sur un appareil F et M muni d'une colonne de 6 pi x 1/8 po remplie de Diatoport 80-100 supportant 10% de son poids de UC-W 98; gaz porteur: hélium avec débit de 40 ml/min.

++ p-nitrobenzoates.

L'ouverture de l'époxyde 2b conduit exclusivement à la chlorhydrine 4b; la réaction de l'époxyde trans-3b avec l'acide chlorhydrique fournit un mélange contenant ca. 30% de la chlorhydrine 5b (provenant d'une ouverture "normale" (5) de 3b) et 70% de 6b. L'ensemble de ces résultats peut être rapproché de ceux que Bannard et ses collaborateurs (6) ont rapporté pour l'ouverture de 2a qui fournit exclusivement la chlorhydrine 4a alors que 3a conduit à ca. 10% de 5a et 90% de 6a. La similitude de ces résultats suggérerait que ces réactions procèdent par des états de transition similaires et que le facteur polaire du groupe méthoxy n'est pas nécessairement important pour expliquer la stéréochimie de l'ouverture des époxydes 2 et 3. Il semblerait plutôt que le seul facteur influençant l'ouverture des époxydes cis (type 2) soit la tendance à fournir une ouverture trans et diaxiale (5) alors que dans le cas des produits trans (type 3) l'énergie d'activation du processus conduisant à une ouverture "normale", par attaque axiale et cis du réactif par rapport au substituant en position adjacente serait tellement élevée qu'elle rendrait compétitive la réaction impliquant un état de transition comportant une forme croisée (7) et conduisant au dérivé diéquatorial (type 6)

Les chlorhydrines 4b, 5b et 7b sont obtenues dans le rapport 22:23:55 par traitement de l'alcène 1b par le chlore en présence d'une solution aqueuse d'acétone et de carbonate de sodium (8); cette réaction qui permet d'isoler le dérivé 7b peut être rationalisée en faisant les hypothèses suivantes, justifiées tant par nos propres résultats (3,4) que ceux rapportés antérieurement (1,2):

- a) que les intermédiaires réactionnels sont les ions chloronium 2c et 3c;
- b) que la formation de 3c est favorisée; le rapport  $\frac{3c}{2c}$ , ca. 75/25, est comparable aux quantités relatives des produits 3b et 2b formés lors de l'époxydation de l'alcène 1b;
- c) que l'ouverture de 2c ne conduira qu'à 5b et
- d) que 3c fournira par une ouverture "normale" minoritaire (ca. 20%) la chlorhydrine 4b et 7b par une ouverture majoritaire (55%) impliquant un état de transition comportant une forme croisée.

L'ensemble de nos résultats actuels permet donc: a) de confirmer que l'ouverture des époxydes se fait "normalement" de façon à conduire aux produits substitués en positions trans et diaxiales; b) de généraliser que lorsque l'énergie d'activation de l'état de transition conduisant à ces produits est augmentée, les molécules tendent à réagir par l'intermédiaire d'une forme croisée fournissant des dérivés substitués d'une façon trans et diéquatoriale et c) d'ajouter une preuve circonstancielle à l'hypothèse d'après laquelle l'addition de l'"acide hypochloreux" s'effectue par l'intermédiaire d'ions chloroniums.

REMERCIEMENTS.- Les auteurs remercient vivement le Conseil National de Recherches du Canada pour l'aide financière apportée sous forme de bourse et d'octrois de recherches. L'un de nous (J.C.R.) tient à exprimer sa reconnaissance au Dr. Pierre Maroni et à Mlle Marthe Benoit de la faculté des sciences de Toulouse pour l'accueil et l'aide fournis au cours de la préparation de ce manuscrit.

## REFERENCES

- 1.- E. J. Langstaff, E. Hamanaka, G. A. Neville et R. Y. Moir, *Can. J. Chem.*, 45, 1907 (1967)
- 2.- E. J. Langstaff, R. Y. Moir, R. A. B. Bannard et A. A. Casselman, *Can. J. Chem.*, 46, 3649 (1968)
- 3.- J. C. Richer et C. Freppel, *Can. J. Chem.*, 46, 3709 (1968)
- 4.- J. C. Richer et C. Freppel, *Can. J. Chem.*, sous presse.
- 5.- A. Furst et A. Plattner, *Helv. Chim. Acta*, 32, 275 (1949)
- 6.- R. A. B. Bannard, A. A. Casselman, E. J. Langstaff et R. Y. Moir, *Can. J. Chem.*, 46, 35 (1968)
- 7.- B. Rickborn et S. Y. Lwo, *J. Org. Chem.*, 30, 2212 (1965)
- 8.- G. Sumrell, B. W. Wyman, R. G. Howell et R. C. Harvey, *Can. J. Chem.*, 42, 2896 (1964)