

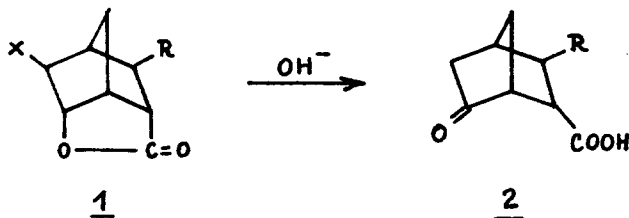
INFLUENCE D'UN SOLVANT APROTIQUE DANS LA REACTION DE L'ION HYDROXYDE SUR DES
IODOLACTONES BICYCLO (2,2,1) HEPTANIQUES.

H. Christel, J. Coste, F. Plénat.

Laboratoire de Chimie Organique. E.N.S.C.M., 8 rue de l'Ecole Normale. 34 - MONTPELLIER
(Received in France 7 February 1972 ; received in UK for publication 14 February 1972)

En série bicyclo (2,2,1) heptanique, les époxydes exo sont facilement accessibles (1,2). Par contre, l'obtention d'endo époxynorbornanes est très malaisée et rares sont les composés de cette nature qui ont été isolés à partir d'halohydrines trans (3a, 4).

On pouvait penser en réaliser la synthèse par hydrolyse basique d'halolactones du type 1. Une telle réaction conduit à l'époxyde endo attendu lorsqu'elle est réalisée en série bicyclo (2,2,2) octanique (3b) ou en série oxa-bicycló (2,2,1) heptanique (5). Mais en série bicyclo (2,2,1) heptanique, la même réaction conduit à la cétone 2 (3b, 6,7,8). L'époxyde endo n'a

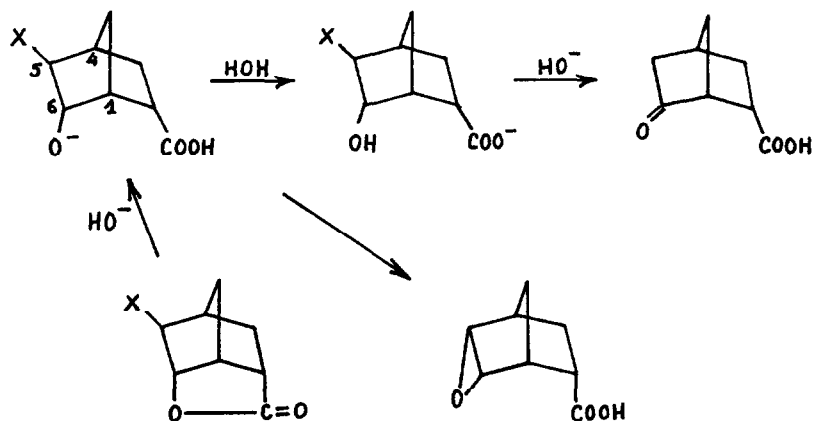


été obtenu que dans deux cas seulement : par E.T. Mc Bee et coll. (9), à partir de la lactone 1 (R = CF₃, X = Br), et par nous-mêmes qui avons isolé 15% d'époxyde endo, à côté de 85% de cétone 2, dans l'hydrolyse basique de l'iodolactone 1 (R = CH₂Cl, X = I) (10).

Dans le présent travail, nous donnons une méthode pour synthétiser certains endo époxy-bicyclo (2,2,1) heptanes.

Le mécanisme d'hydrolyse basique des lactones suppose le passage par un intermédiaire alcoolate. D'après le schéma réactionnel proposé par R.M. Moriarty et T. Adams (3b), cet intermédiaire ne donne pas le déplacement intramoléculaire de l'halogène auquel on aurait pu s'attendre, mais évolue pour donner la cétone. Plusieurs facteurs s'opposent au déplacement intramoléculaire.

1) L'état de transition nécessaire à la formation de l'époxyde endo implique normalement une position antipériplanaire des groupements X et O⁻. Cette situation ne peut être atteinte car elle exigerait des angles dièdres quasi nuls entre H₁ et H₆ et entre H₄ et H₅. A cet

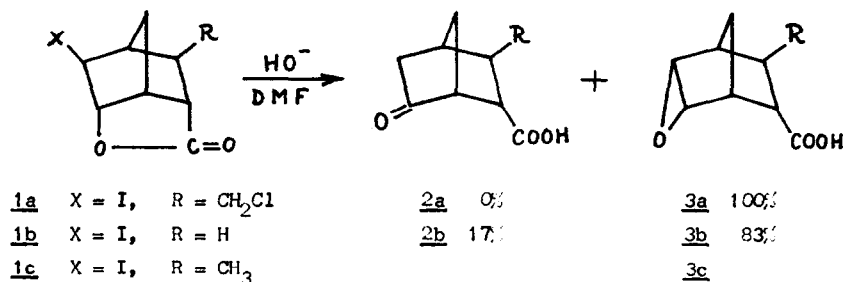


effet torsionnel, qui n'a peut-être pas une importance déterminante (11), il faut probablement ajouter un effet dû aux tensions angulaires, invoqué par T.G. Traylor lors de l'étude de réactions d'addition en série bicyclo (2,2,1) hepténique (12).

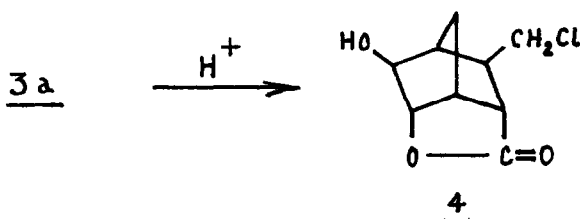
2) L'hydrolyse basique des lactones 1 a jusqu'ici été effectuée en milieu protique. Dans un tel milieu, les anions sont solvatés, donc peu réactifs (13). De ce fait, la formation d'époxyde est encore défavorisée.

Il nous est donc apparu que l'emploi d'un milieu aprotique polaire devait augmenter la nucléophilie de l'anion alcoolate et, par là, lui permettre d'effectuer le déplacement intramoléculaire de l'halogène, malgré les contraintes stériques.

Dans ce but, l'hydrolyse basique de la lactone 1a a été réalisée dans le diméthylformamide (et la quantité de méthanol juste nécessaire pour rendre le milieu homogène). On n'obtient que l'époxyde endo 3a dont le spectre RMN, étudié en double résonance à 100 HMz dans CDCl_3 , pré-



sente pour les protons au pied du pont oxiranne, deux systèmes à allure de triplet. Le couplage mutuel de ces protons ($J \approx 4$ Hz) est en accord avec celui observé pour les mêmes protons dans les époxydes exo homologues (2). Leur glissement chimique à 3,70 et 3,79 ppm rend compte de la position exo de ces protons, qui sont déblindés par rapport aux protons correspondants des époxydes exo (14). Par ailleurs, l'ouverture acidocatalysée du composé 3a conduit principalement à l'hydroxylactone 4, déjà connue (15), ce qui confirme la structure endo époxydique du composé 3a.



Dans les mêmes conditions de solvant aprotique, l'iodolactone 1b conduit à 83% d'époxyde endo 3b et à 17% de cétone 2b, alors que la même réaction, réalisée en milieu protique, donne uniquement la cétone 2b, (3b,6,7). La structure de l'époxyde 3b encore inconnu est prouvée par RMN, IR et hydrolyse acide en lactone-alcool.

Les premiers résultats obtenus dans l'hydrolyse basique de la lactone 1c dans le diméthyl formamide montrent que la réaction conduit surtout à l'époxyde 3c non encore décrit.

Le rôle joué par le solvant est donc déterminant dans la réaction de l'ion hydroxyde sur des iodolactones bicyclo (2,2,1) heptaniques. Nous avons par ailleurs vérifié que la cétone 2a, obtenue par hydrolyse basique de la γ -lactone 1a dans les premières expériences, ne résulte pas d'une isomérisation rapide de l'époxyde endo. En effet, l'époxyde endo 3a, placé dans les mêmes conditions (milieu basique et solvant protique) que la lactone 1a, est retrouvé inchangé.

Nous poursuivons cette étude sur d'autres iodolactones norbornaniques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) H.C. Brown, J.H. Kawakami, S. Ikegami, J. Am. Chem. Soc., 92, 6914 (1970).
- 2) H. Christol, J. Coste, F. Plénat, Ann. Chim. (Paris), 4, 93 (1969).
- 3) a) Thèse S.B. Soloway, University of Colorado (1955) citée dans la référence 3b.
b) R.M. Moriarty, T. Adams, Tetrahedron Letters, 3715 (1969).
- 4) H. Christol, J. Coste, F. Plénat, Bull. Soc. Chim. Fr., 3001 (1971).
- 5) N.S. Zefirov, R.S. Filatova, J. Gen. Chem., 37, 2322 (1967).
- 6) G.V. Ozer, D. Wege, Tetrahedron Letters, 3513 (1969).
- 7) S. Peckmann, H. Geiger, Ber., 94, 48 (1961).
- 8) R.W. Iles, W.S. Worrall, J. Org. Chem., 26, 5233 (1961).

- 9) E.T. Mc Bee, C.G. Hsu, C.W. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3389 (1956).
- 10) H. Christol, F. Plénat, J. Revel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4537 (1971).
- 11) S.P. Tindall, T.T. Tidwell, *Tetrahedron Letters*, 783 (1971). J.M. Mellor, C.F. Webb, *Tetrahedron Letters*, 4025 (1971).
- 12) T.G. Traylor, *Acc. of Chem. Res.*, 2, 152 (1969).
- 13) B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2069 (1964).
- 14) H. Christol, J. Coste, F. Plénat, *Ann. Chim. (Paris)*, 4, 105 (1969).
- 15) H. Christol, J. Coste, F. Plénat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3934 (1969).