

MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET D'ANGLE DE TORSION DANS LA SERIE
DU TERT-BUTYL-3 CYCLOHEXENE

CHRISTIAN FREPPEL ET JEAN-CLAUDE RICHER

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128

Montréal, P.Q., Canada

(Received in France 18 April 1972; received in UK for publication 1 May 1972)

La stéréochimie de la réaction d'époxydation du tert-butyl-3 cyclohexène (1) a été rationalisée en invoquant exclusivement les interactions stériques provoquées par le groupe tert-butyle (1). Les mêmes interactions ont permis d'expliquer la stéréochimie des produits d'ouverture des époxydes 2a et 3a (2,3). Récemment, Pasto (4,5) a mis en évidence les faits suivants: a) l'hydroxymercuration du tert-butyl-4 cyclohexène (4), procédant via les ions pontés 5d et 6d, conduit à des produits dont les pourcentages relatifs peuvent être expliqués à la seule lumière des interactions stériques (4,5); b) ces interactions ne permettent cependant pas d'expliquer les pourcentages relatifs de l'hydroxymercuration sur d'autres cyclohexènes substitués; l'effet d'angle de torsion a alors été invoqué par Pasto comme étant l'effet stérique dominant dans ces réactions (4)



1



2



3

a) $x = 0$

b) $x = I^+$

c) $x = NH$

d) $x = ^+Hg(O_2CCH_3)$



4



5



6

Au cours de nos études sur les dérivés du tert-butyl-3 cyclohexène (1), les ions pontés 2b et 3b sont impliqués dans les réactions conduisant aux diols 10 et 11 selon la méthode de Woodward-Prévost (3,6), aux aziridines 2c et 3c selon la méthode d'Hassner (7-11) et aux époxydes 2a et 3a selon la méthode de Cornforth (12). Le schéma 1 résume les réactions impliquées.

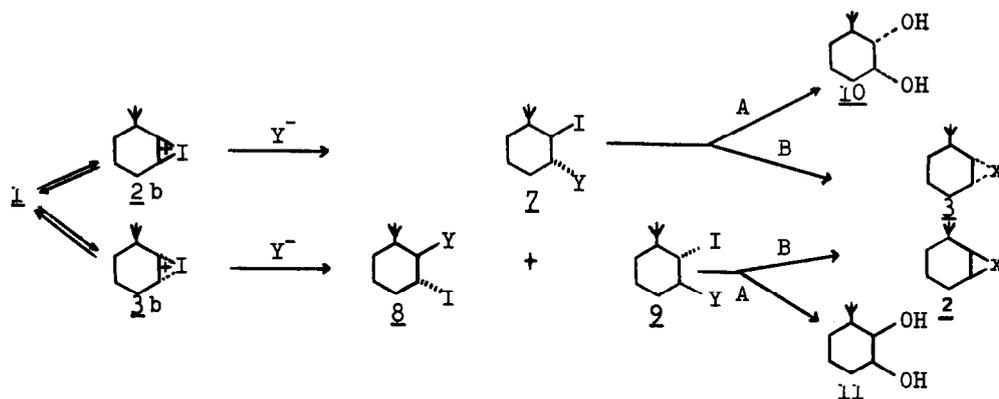


Schéma 1 (A) Y = O₂CCH₃, réaction de Woodward-Prévost, (B) Y = N₃⁻ et x = NH, réaction d'Hassner; Y = OH⁻ et x = O, réaction de Cornforth

D'une façon générale, les composés 7, 8 et 2, par suite de leur instabilité, n'ont pas été séparés mais transformés directement en composés stables 10, 11, 2 (a,c) et 3 (a,c). Si l'ouverture de l'ion iodonium cis (2b) conduit à un seul produit d'ouverture, l'ion iodonium trans (3b) conduit probablement à deux produits, ceci d'après les résultats déjà acquis dans cette série (1-3,7). La stéréochimie des produits obtenus a pu être déterminée sans ambiguïté possible (3,7). A titre de comparaison la réaction de Cornforth a été appliquée au tert-butyl-4 cyclohexène (4) pour conduire aux époxydes correspondants 5a et 6a respectivement via les ions pontés 6b et 5b.

Le tableau I résume les résultats obtenus. L'identification et les pourcentages relatifs de produits formés ont été effectués par c.p.g. et superposition des pics grâce à des produits de référence (3,7).

TABLEAU I

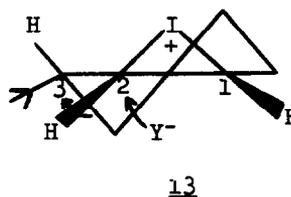
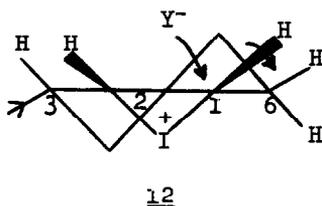
Produits résultant de la stéréochimie de formation des ions iodoniums sur les alcènes 1 et 4.

| Alcène | Réactifs | % de produits obtenus | % d'ions iodoniums invoqués | | ref. |
|----------|---|-------------------------------------|-----------------------------|----------------|------|
| | | | % <u>cis</u> | % <u>trans</u> | |
| <u>1</u> | I ₂ ; AcOAg; AcOH | 53% de <u>10</u> ; 47% de <u>11</u> | | 53/47 | 3 |
| <u>1</u> | ICl ₄ ; NaN ₃ | 85% de <u>3c</u> ; 15% de <u>2c</u> | | 85/15 | 7 |
| <u>1</u> | I ₂ ; H ₂ O; KIO ₃ | 87% de <u>3a</u> ; 13% de <u>2a</u> | | 87/13 | 13 |
| <u>4</u> | I ₂ ; H ₂ O; KIO ₃ | 45% de <u>5a</u> ; 55% de <u>6a</u> | | 55/45 | 13 |

Les résultats du tableau I mettent en relief les faits suivants:

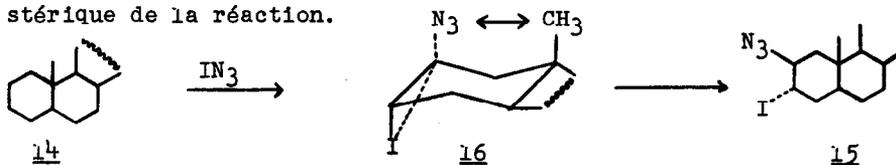
- Dans la série du tert-butyl-4 cyclohexène (4) les résultats obtenus sont comparables à ceux relatifs à l'époxydation (14), l'hydroboration (15) et l'hydroxymercuration (4) de cet alcène.

- Dans la série du tert-butyl-3 cyclohexène (1) les résultats, incompatibles avec ceux de l'époxydation (1) et de l'hydroboration (15), peuvent cependant être expliqués à la lumière des effets d'angle de torsion et d'interaction stérique.



Dans 12, l'attaque en C-1 amène la liaison C₁-H en position éclipsée avec la liaison C₆-H, alors que dans 13, l'attaque en C-2 amène la liaison C₂-H en position éclipsée avec le groupe tert-butyle. De plus, l'attaque en C-2 dans 13 provoque une interaction stérique entre le réactif Y⁻ et le groupe tert-butyle. Puisque, comme dans le cas de l'hydroxymercuration (4), la réaction est probablement cinétiquement contrôlée, il est aisé de concevoir que les produits résultant de l'ouverture de l'ion iodonium cis 2b selon 12 seront prépondérants.

Parmi les effets stériques invoqués, l'effet d'angle de torsion est probablement l'effet dominant. En effet, Hassner (8) a montré que l'addition de IN₃ sur le cholestène-2 (14) conduit exclusivement à l'azido-2β iodo-3α cholestane (15) qui est le produit résultant de l'ouverture de l'ion iodonium correspondant le moins empêché via un état de transition (16) où les interactions stériques entre le réactif et le méthyle C-19 sont maximums. Les interactions stériques dans l'état de transition ne semblent donc pas intervenir sur le cours stérique de la réaction.



Les résultats obtenus permettent en conséquence de tirer un certain nombre de conclusions générales à savoir:

- a) Les réactions qui impliquent intermédiairement des ions iodoniums sont très probablement des réactions cinétiquement contrôlées
- b) Les pourcentages de produits obtenus dépendent exclusivement des effets stériques qui se développent dans l'état de transition lors de l'ouverture des ions iodoniums
- c) Les effets stériques impliqués peuvent englober les interactions stériques et les effets d'angle de torsion
- d) L'effet d'angle de torsion semble cependant être l'effet dominant dans ce type de réaction, tout comme dans les réactions d'hydroxymercuration.

Remerciements - Les auteurs remercient vivement le Conseil National de Recherche du Canada pour l'aide financière apportée sous forme d'octrois de recherches.

REFERENCES

1. J.C. Richer et C. Freppel, Can. J. Chem., 46, 3709 (1968).
2. J.C. Richer et C. Freppel, Tetrahedron Letters, 4411 (1969).
3. J.C. Richer et C. Freppel, Can. J. Chem., 48, 148 (1970).
4. D.J. Pasto et J. Gontarz, J. Am. Chem. Soc., 93, 6909 (1971).
5. D.J. Pasto et J. Gontarz, J. Am. Chem. Soc., 93, 6902 (1971).
6. R.B. Woodward et F.V. Brutcher, J. Am. Chem. Soc., 80, 209 (1958).
7. J.C. Richer et C. Freppel, Revista Latinoamericana de Quimica, 125 (1971).
8. F.W. Fowler, A. Hassner et L.A. Levy, J. Am. Chem. Soc., 89, 2077 (1967).
9. A. Hassner, F.B. Boerwinkle et A.B. Levy, J. Am. Chem. Soc., 92, 4879 (1970)
10. A. Hassner, F.B. Boerwinkle, Tetrahedron Letters, 3309 (1969).
11. G.J. Matthews et A. Hassner, Tetrahedron Letters, 1833 (1969).
12. J.W. Cornforth et D.T. Green, J. Chem. Soc., 846 (1970).
13. Résultats extraits de la thèse de doctorat de C. Freppel, Université de Montréal, Janvier 1971.
14. B. Rickborn et S.Y. Lwo, J. Org. Chem., 30, 2212 (1965).
15. D.J. Pasto et F.M. Klein, J. Org. Chem., 33, 1468 (1968).