

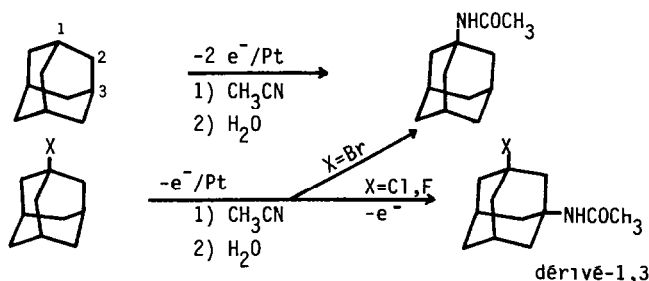
ELECTROOXYDATION DE QUELQUES HALOGENURES D'ADAMANTYL-2

par F VINCENT, R TARDIVEL et P MISON

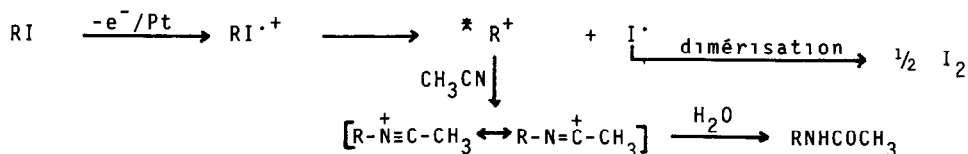
Lab de Chimie Organique III, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON I
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

(Received in France 4 December 1974; received in UK for publication 20 January 1975)

L L MILLER et coll (1,2,3) ont montré que l'oxydation anodique dans l'acétonitrile de l'adamantane ou de dérivés adamantyl-1 provoque le clivage d'une liaison C-H tête de pont conduisant à des acétamides. Cette coupure peut même être totalement préférée à celle d'une liaison C-halogène tête de pont, dans ce dernier cas, des dérivés difonctionnalisés-1,3 sont obtenus.



Par ailleurs, des travaux effectués au laboratoire (4) ont prouvé la facilité de la coupure C-Iode dans les radicaux cations obtenus par oxydation anodique d'iodures secondaires selon le mécanisme décrit dans le schéma II



* classique (pouvant éventuellement se réarranger) ou non classique

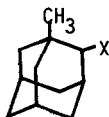
Schéma II

Des études de solvolyses (5) ayant montré que la position 2 de la structure adamantane est environ 1 000 fois moins réactive que la position tête de pont, nous avons pensé pouvoir faire évoluer la réaction d'un clivage spécifique de la liaison C-halogène pour les iodures adamantyl-2, vers une compétition entre les coupures des liaisons C-H (tête de pont) et C-halogène pour les bromures d'adamantyl-2. Dans cette éventualité, si la réactivité électrochimique des bromures d'adamantyl-2 suit globalement leur réactivité chimique (6), nous devons observer une évolution dans la distribution des produits d'oxydation en fonction de la substitution. Le but de cette note est de décrire les résultats préliminaires de cette investigation.

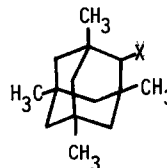
Nous avons étudié les structures adamantyl-2 1, méthyl-1 adamantyl-2 2 et tétraméthyl-1,3,5,7 adamantyl-2 3*



- 1 a) X=I
b) X=Br
c) X=OTs

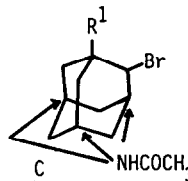
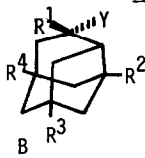
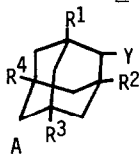


- 2 a) X=I
b) X=Br
c) X=OTs



- 3 a) X=I
b) X=Br
c) X=OTs

En effet, les tosylates correspondants (1c, 2c et 3c) sont connus pour avoir en solvolysé des réactivités différentes et conduire à diverses répartitions de produits cinétiques, qui sont de deux types adamantyl-2 A et *exo* protoadamantyl-4 B (6)



Les résultats des oxydations anodiques sont rassemblés dans le tableau I A côté des produits de type A et B ($Y = \text{NHCOCH}_3$), nous avons isolé des composés monoacétamidés du type C à partir des bromures 1b et 2b ($R^1 = \text{H}$ et $R^1 = \text{CH}_3$ respectivement pour le composé C), ces produits C correspondent à une substitution d'un seul atome d'hydrogène tête de pont par un groupe acétamido, l'halogène restant en position 2**

Discussion

Les résultats présentés dans le tableau I montrent l'influence du degré de substitution sur les distributions de produits obtenus par oxydation des bromures 1b et 2b. En effet, les répartitions de produits sont inversées 85% du composé C/5% du composé A pour 1b et 15% de produit C/85% de produit A pour 2b. Ainsi dans la réaction électrochimique, il apparaît que le clivage de la liaison C-Br est plus facile pour 2b que pour 1b, ce résultat est comparable à celui de la solvolysé, car 2b est connu se solvolysé environ 30 fois plus rapidement que 1b (6). Il en résulte que les réactivités chimique et électrochimique des bromures d'adamantyl-2 varient effectivement dans le même sens. Néanmoins, la nonélectroactivité du composé 3b est à remarquer alors que les réactivités chimiques de 2b et 3b sont du même ordre.

En ce qui concerne les iodures, les résultats obtenus sont conformes à ceux attendus (4) oxydation de la liaison C-Iode et substitution de l'iode par le groupement acétamido. Il faut souligner cependant, l'obtention du produit réarrangé de type B, seulement dans le cas du composé 3a, alors que celui-ci apparaît pour 2c et 3c dans la solvolysé des tosylates (voir tableau II). Nous pensons que deux hypothèses pourraient expliquer cette disparité de résultats

- la première serait la formation de deux intermédiaires différents dans chaque réaction

* Les composés 2a, 3a et 3b non décrits à ce jour dans la littérature ont montré des propriétés spectrales conformes à celles attendues

** Les trois isomères de type C (à savoir R^1 -1 bromo-2 acétamido-3, R^1 -1 bromo-2 acétamido-5 *syn* et *anti*) n'ont pu être séparés, mais les propriétés RMN du ^1H montrent que nous sommes bien en présence de trois composés.

Tableau I

Pourcentages relatifs des produits formés par électrolyse de dérivés adamantyl-2 dans l'acétonitrile^{a)} et après hydrolyse.

Composés	n ^{b)}	E ^{c)}	% relatifs des produits formés			Rendements chimiques % ^{e)}
			A	B	C	
<u>1a</u>	1,1	2,0	> 98	-	-	80
<u>1b</u>	2,2	2,5	5	-	85 ^{d)}	80
<u>2a</u>	1,0	2,0	> 98	-	-	85
<u>2b</u>	1,1	2,5	85	-	15	70
<u>3a</u>	1,2	2,0	90	10	-	90
<u>3b</u>	-	3,1 ^{f)}	-	-	-	0

a) solution 0,5M en électrolyte support (LiClO_4) et $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ environ en substrat étudié. Nous avons vérifié que nos composés de départ les plus réactifs (2a et 3a) ne se solvoysent pas dans ces conditions.

b) nombre de Faradays par mole de substrat

c) potentiel de travail rapporté à une électrode Ag/Ag^+ (10^{-2}M) dans l'acétonitrile

d) 10% de produits non identifiés (n'étant pas l'amide B)

e) relatif au produit de départ consommé

f) solution 0,1M en électrolyte support (Et_4NBF_4) et $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en substrat étudié

Tableau II

Nature des produits formés au cours de réaction de solvolysse des tosylates 1c, 2c et 3c (produits cinétiques) (b) et au cours de l'oxydation anodique des iodures 1a, 2a et 3a

Composés	A%	B%
<u>1c</u>	> 99,9	< 0,1
<u>1a</u>	> 98	- ^{a)}
<u>2c^{b)}</u>	70	28
<u>2a</u>	> 98	- ^{a)}
<u>3c</u>	30	70
<u>3a</u>	90	10

a) inférieur à 2% s'il y en a

b) complément à 100% produits d'élimination

carbocation non-classique par assistance de liaison σ en solvolyse (6),
carbocation classique pour l'oxydation anodique (4), dans ce dernier cas, une compétition entre substitution par le nucléophile (CH_3CN) et réarrangement du carbocation conduirait à la distribution de produits observée

- la deuxième possibilité serait la génération d'une espèce non-classique dans les deux cas. Lors de l'oxydation anodique, la capture par le solvant de l'intermédiaire non-classique conduirait initialement à deux ions nitriliums A et B ($\text{Y} = -\overset{+}{\text{N}}=\text{C}-\text{CH}_3$), la distribution des produits finalement obtenus (acétamides) ne refléterait pas celle des ions nitriliums initialement formés, en raison de la possible réversibilité de leur formation* et de la plus grande réactivité du substrat *exo* protoadamantyl-4 Ceci pourrait expliquer la différence entre les répartitions des produits de solvolyse et d'électrolyse

Enfin, les rendements observés étant élevés, en particulier pour l'électrooxydation de 3a, nous pouvons considérer les voies secondaires d'évolution des ions nitriliums (8) (décomposition électrochimique ou chimique (9)) comme inexistantes ou fortement minoritaires dans nos réactions

Ces recherches ont été réalisées dans le laboratoire de M le Professeur A LAURENT Nous le remercions vivement, ainsi que Mme E LAURENT et M le Professeur P v R SCHLEYER (Université de Princeton, USA) pour les discussions fructueuses et les encouragements prodigués à propos de ce travail

REFERENCES

- 1 - V R KOCH et L L MILLER, *Tetrahedron letters*, 693, (1973)
- 2 - L L MILLER, V R KOCH, T KOENIG et M TUTTLE, *J amer chem Soc*, 95, 5075, (1973)
- 3 - V R KOCH et L L MILLER, *J amer chem Soc*, 95, 8631, (1973)
- 4 - A LAURENT, E LAURENT et R TARDIVEL, *Tetrahedron*, 30, 3423 et 3431, (1974)
- 5 - R C BINGHAM et P v R SCHLEYER, "Chemistry of Adamantanes"
Fortschritte der Chem Fors, 18, p 71, (1971) et références citées
- 6 - a) D LENOIR, R E HALL et P v R SCHLEYER, *J amer chem Soc*, 96, 2138, (1974)
b) D LENOIR, D J RABER et P v R SCHLEYER, *J amer chem Soc*, 96, 2149, (1974)
c) D LENOIR, P MISON, E HYSOY, P v R SCHLEYER, M SAUNDER, P VOGEL et
L A TELKOWSKI, *J amer chem Soc*, 96, 2157, (1974)
- 7 - T. SASAKI, S EGUCHI, T TORU et K ITO, *Bull chem Soc Japan*, 43, 1820, (1970)
- 8 - D B CLARK, M FLEISCHMANN et D PLETCHER, *J chem Soc*, *Perkin II*, 1578, (1973)
- 9 - M THOMALLA, résultats non publiés

* comme l'a montré l'étude de la réaction de Ritter sur le système homoadamantyl-3 adamantyl-carbonyl (7)