

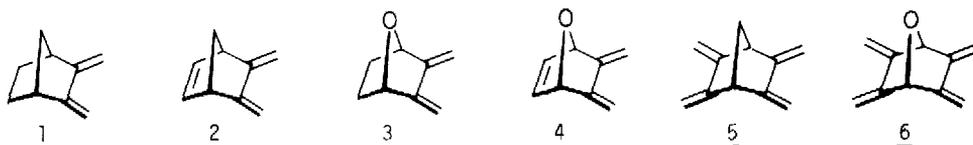
SYNTHÈSE DES TETRAMETHYLENE-2,3,5,6 BICYCLO[2.2.2]OCTANE ET TETRAMETHYLENE-2,3,5,6 BICYCLO[2.2.2]OCTÈNE-7. SPECTRE UV ET REACTIVITÉ AVEC UN DIENOPHILE FORT.

par André Chollet, Maurice Wismer et Pierre Vogel *

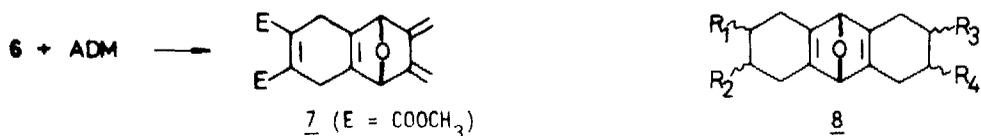
Institut de chimie organique de l'Université, 2, rue de la Barre,
CH 1005 Lausanne, Switzerland.

(Received in France 10 September 1976; received in UK for publication 7 October 1976)

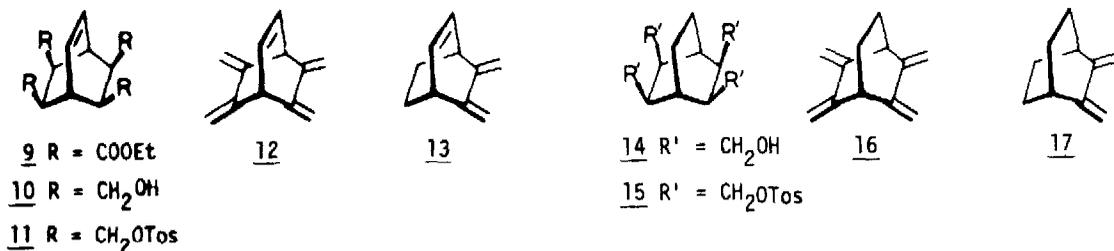
Les propriétés chimiques et spectroscopiques du groupement s-cis-butadiène des diméthylène-2,3 norbornanes peuvent être perturbées par modification du squelette bicyclique [1]. Par exemple, dans la cycloaddition avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle (ADM) on a observé que la double liaison endocyclique des triènes 2 et 4 conduit à un ralentissement d'env. 56 et 147 fois (à 25 °C) par rapport aux réactions des diènes 1 et, respectivement, 3 avec l'ADM. Ces observations peuvent être interprétées sur la base d'interactions homoconjugatives et hyperconjugatives entre chromophores s-cis-butadiène et éthylène dans 2 et 4. D'autres effets ne peuvent pas être exclus a priori, par exemple: tension de cycle, etc.[1].



Le tétraène 6 [2] réagit avec l'ADM 3-4 fois plus rapidement (25 °) que le diène 3. Le monoadduit 7 se forme et peut être isolé dans un excellent rendement [3]. 7 réagit à son tour avec l'ADM avec une vitesse comparable à celle de la cycloaddition du triène 4 avec l'ADM. Une différence de réactivité d'env. 250 (à 25 °) est observée entre l'addition de la première molécule d'ADM et la deuxième [3]. Cette particularité rend le tétraène 6 très intéressant, non seulement du point de vue théorique, mais également du point de vue synthétique. En effet, on peut envisager la préparation de dérivés de l'oxanorbornadiène bis-annelés non symétriquement (8) en effectuant deux cycloadditions successives avec des diénophiles différents.

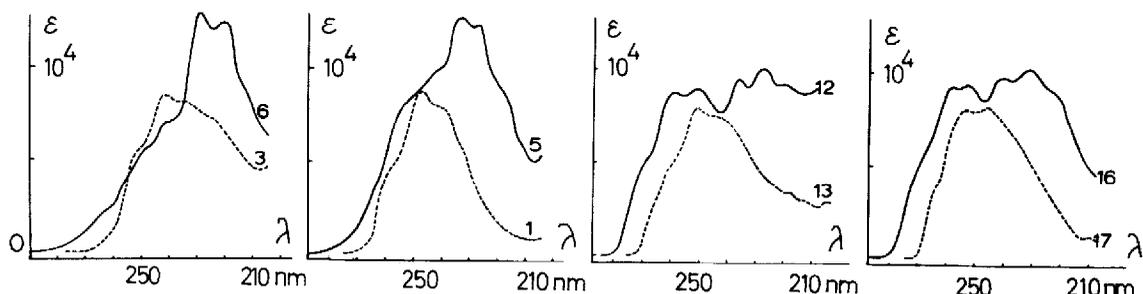


Afin de pouvoir esquisser une interprétation des effets qui modifient les propriétés spectroscopiques et chimiques des tétraènes 5 et 6 par rapport aux diènes 1 et 3, il est souhaitable de disposer de données relatives à d'autres tétraènes analogues. Dans ce but, nous avons préparé le tétraméthylène-2,3,5,6 bicyclo[2.2.2]octène-7 (12) et le tétraméthylène-2,3,5,6 bicyclo[2.2.2]octane (16) dont les synthèses sont reportées ci-dessous. Nous reproduisons les spectres d'absorption UV de ces nouveaux composés et les comparons à ceux des tétraènes 5 et 6 et des diènes de référence 1, 3, 13 et 17. Nous reportons également nos résultats préliminaires des cinétiques des cycloadditions selon Diels-Alder de l'ADM avec 12 et 16.

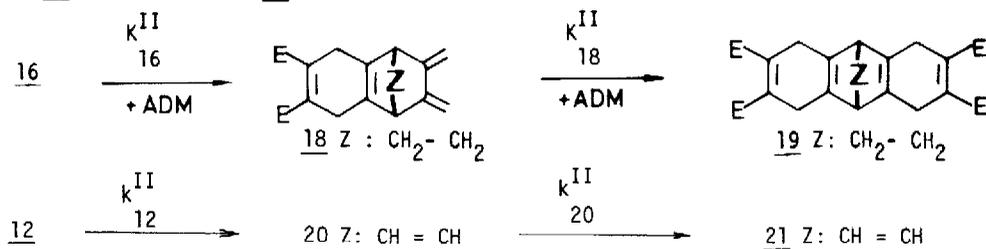


Les tétraènes 12 et 16 sont préparés facilement selon la méthode que nous avons développée pour la synthèse de 5 [4] et 6 [2]. Le tétra(éthoxycarbonyl)-2,3,5,6 bicyclo[2.2.2]octène-7 (9) obtenu par estérification du bis-anhydride du tétracide correspondant [5] est réduit par le LiAlH₄ (THF à reflux, 2 j.) en tétrol 10 (PF : 180-1 °; rdt. : 68 % [6]). La tosylation (TosCl/pyridine/0 °, 3 j.) fournit le tétratoylate 11 (PF : 166-7 °; 63 %). 11 élimine 4 équivalents d'acide tosylique (t-butOK/DMSO/0 °, 5 h.) et fournit le pentaène 12 (cristaux blancs purifiés par sublimation, PF : 97-8 °; 52 %). L'hydrogénation (Pd/C; EtOH) de 10 fournit le tétrol 14 (PF : 158-160 °; 95 %). Par tosylation de 14 on obtient le tétratoylate 15 (PF : 162-3 °; 61 %) qui fournit par élimination d'acide tosylique le tétraène 16 (cristaux blancs; PF : 88-9 ° (subl.); 61 %). Les structures des composés reportés ici sont prédites par leur mode de formation, par l'analyse élémentaire, par leurs caractéristiques spectroscopiques [7]

et par leur réactivité. En présence d'un diénophile fort, 12 et 16 forment des dérivés bis-annelés du bicyclo[2.2.2]octadiène-2,5 (19) et du barréline (21) respectivement (voir ci-dessous).



Les spectres d'absorption UV (voir ci-dessus) des tétraènes 12 et 16 comparés à ceux des diènes correspondants 13 et 17 témoignent d'une interaction entre les deux chromophores *s-cis*-butadiène de ces composés [8]. Dans le cas des dérivés du norbornane, on constate un effet hypsochrome pour le maximum d'absorption en passant du diène 1 au tétraène 5. Le même effet est observé avec les éthers 3 et 6. A des longueurs d'onde plus élevées, la bande principale des spectres de 5 et 6 est flanquée d'épaulements plus ou moins prononcés qui indiquent, en première analyse, la présence d'une transition interdite par la symétrie C_{2V} (${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$). A cause de la flexibilité plus grande du squelette bicyclo[2.2.2]octane par rapport à celui du norbornane [9], une déviation plus importante de la symétrie C_{2V} est attendue dans 16 que dans 5 et 6. Par conséquent, une transition interdite par symétrie C_{2V} devrait être plus intense dans 16 que dans 5 et 6. Le spectre UV de 16 montre effectivement deux maxima d'intensité comparable, en accord avec cette hypothèse. 12 a un spectre UV semblable à celui de 16 malgré sa rigidité accrue par rapport à 16. Il est possible que la double liaison endocyclique dans 12 intervienne par homoconjugaison (interaction par l'espace) et hyperconjugaison (interaction par les liaisons) ou encore, que la déviation de la symétrie C_{2V} soit aussi grande dans le pentaène 12 que dans le tétraène 16. Pour affermir ces hypothèses, d'autres données expérimentales et une analyse théorique quantitative sont nécessaires. Pour le moment, on peut affirmer que les effets conformationnels jouent un rôle non négligeable sur les propriétés électroniques des tétraènes 5, 6 et 16 et du pentaène 12.



Le tétraène 16 se distingue nettement du tétraène 6 dans sa réactivité avec un diéno-
phile fort comme l'ADM. Nous avons observé que les constantes de vitesse k^{II} et k^{II} des
deux cycloadditions consécutives 16 +ADM \rightarrow 18 (+ ADM) \rightarrow 19 sont de même grandeur ¹⁶ ¹⁸
(env. $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 40°). Le pentaène 12 est un peu moins réactif que 16 avec l'ADM.
On observe que le premier équivalent d'ADM est additionné env. 12 fois plus rapidement
que le second équivalent ($k^{II} \approx 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k^{II} \approx 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 40° ;
mesures par $^1\text{H-RMN}$, cf.[1]).¹² ₂₀

Nous pensons que ces résultats préliminaires de cinétiques de cycloadditions avec
l'ADM mettent à jour l'importance des effets de géométrie qui entrent en compétition
avec les effets purement électroniques (homoconjugaison, hyperconjugaison, effets
inductifs) sur les propriétés chimiques et spectroscopiques des dérivés diméthylène-2,3
et tétraméthylène-2,3,5,6 des norbornane et bicyclo[2.2.2]octane.

Références et remarques.

- [1] M. Hardy, P.-A. Carrupt et P. Vogel, *Helv.Chim. Acta* 59, 1685 (1976).
 [2] P. Vogel et A. Florey, *ibid.* 57, 200 (1974).
 [3] A. Florey, thèse de doctorat, Université de Lausanne, 1976.
 [4] A. Florey et P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 58, 1488 (1975).
 [5] O. Diels & K. Alder, *Liebigs Ann.* 490, 257 (1931).
 [6] Les rendements reportés ici n'ont pas été optimisés.
 [7] Caractéristiques spectroscopiques de :
 pentaène 12 : UV(isooctane) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 269(\epsilon, 5320); 260(8850); 252(9030); 236(9650);$
 $227.5(10150); 221(9400); ^1\text{H-RMN}(\text{CCl}_4) : \delta[\text{ppm}] = 6.32(2\text{H}, \text{dd}); 5.14(4\text{H}, 1\text{s}); 4.85$
 $(4\text{H}, 1\text{s}); 3.78(2\text{H}, \text{dd}); \text{IR}(\text{CCl}_4) : 3060; 2980; 2860; 1780; 1620; 890 \text{ cm}^{-1}; \text{S.M.}(70\text{eV}) :$
 $\text{m/e}^+(\% \text{p. b.}) : 156(75); 141(65); 128(31); 115(27); 104(100);$
 tétraène 16 : UV(isooctane) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 268(\epsilon, 5400); 258(9200); 252(9350); 240(9750);$
 $231(10150); ^1\text{H-RMN}(\text{CCl}_4) : 5.13(4\text{H}, 1\text{s}); 4.70(4\text{H}, 1\text{s}); 3.00(2\text{H}, \text{m}); 1.70(4\text{H}, \text{m});$
 $\text{IR}(\text{CCl}_4) : 3100; 2960; 2880; 1790; 1630; 1470; 1450; 900 \text{ cm}^{-1}; \text{S.M.}(70\text{eV}) : 158(100);$
 $143(67); 130(80); 129(73); 128(60); \text{monoadduit } 18 : ^1\text{H-RMN}(\text{CCl}_4) : 5.1(2\text{H}, 1\text{s}); 4.7$
 $(2\text{H}, 1\text{s}); 3.7(6\text{H}, \text{s}); 3.1(4\text{H}, 1\text{s}); 3.0(2\text{H}, \text{m}); 1.6(4\text{H}, \text{m}); \text{bisadduit } 19 : ^1\text{H-RMN}(\text{CCl}_4) :$
 $3.7(12\text{H}, \text{s}); 3.1(8\text{H}+2\text{H}, \text{m}); 1.4(4\text{H}, \text{m}); \text{monoadduit } 20 : ^1\text{H-RMN}(\text{CCl}_4) : 6.3(2\text{H}, \text{m}); 4.9$
 $(2\text{H}, 1\text{s}); 4.7(2\text{H}, 1\text{s}); 3.8(2\text{H}, \text{m}); 3.6(6\text{H}, \text{s}); 3.1(4\text{H}, \text{m}); \text{bisadduit } 21 : ^1\text{H-RMN}(\text{CCl}_4) :$
 $6.6(2\text{H}, \text{m}); 4.0(2\text{H}, \text{m}); 3.6(12\text{H}, \text{s}); 3.1(8\text{H}, \text{m}).$
 [8] Les spectres d'absorption UV de 1,3,5,6,12 et 16 sont mesurés dans l'isooctane,
 ceux de 13 et 17 dans le n-hexane [P. Asmus & M. Klessinger, *Tetrahedron* 30, 2477
 (1974)]; les mêmes spectres sont obtenus dans l'éthanol à 96 %.
 [9] A. Yokozeki, K. Kuchitsu & Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 2017(1970); C. Altona
 & M. Sundaralingam, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1995 (1970).