

CONFORMATION ET REACTIVITE DE DERIVES (4.n.0) BICYCLIQUES A JONCTION TRANS.

XXV - Etude cinétique des réactions d'élimination du tosyloxy-3a phényl-4a bicyclo (4.2.0) octane trans provoquées par le tertiobutylate de potassium complexé ou non par un éther couronne dans le tertiobutanol.

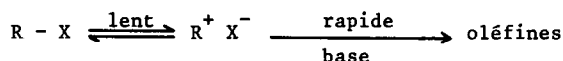
J.LAUREILLARD et E. CASADEVALL.

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris - Laboratoire de Chimie Organique Physique  
E.R.A. 685 - 11, rue P. et M. Curie - 75231 PARIS CEDEX 05.

(Received in France 9 May 1977; received in UK for publication 24 June 1977)

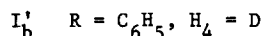
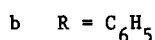
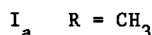
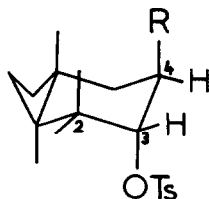
SICHER et ZAVADA (1) ont proposé pour les éliminations bimoléculaires syn un mécanisme concerté à 6 centres où la base intervient sous forme de paires d'ions. Ce mécanisme ne devrait pas pouvoir intervenir (1, 2) avec les dérivés cyclohexaniques pour lesquels la coplanéité des liaisons  $C_{\alpha}$ -groupe partant et  $C_{\beta}$ -H est difficile à atteindre.

Dans un travail antérieur (3) il a été mis en évidence que le tosyloxy-3a méthyl-4a bicyclo (4.2.0) octane trans  $I_a$  subit dans les milieux tBuOK/tBuOH une réaction d'élimination selon un mécanisme par paires d'ions (E1p) où la base n'intervient pas dans l'étape lente.



Il semble donc que la déformation du cycle à six chaînons du système bicyclo (4.2.0) octanique trans (4) bien que provoquant une fermeture de l'angle dièdre OTs-3a,  $C_3$ - $C_4$ ,  $H_4$  ne suffise pas à faire apparaître un mécanisme d'élimination syn bimoléculaire.

Afin de savoir si une plus grande mobilité de l'hydrogène  $H_4$  ferait apparaître un changement de mécanisme, nous avons étudié dans les mêmes milieux le tosylate  $I_b$  substitué en  $\beta$  par un phényle.



Les résultats reportés dans le tableau I montrent que pour de faibles concentrations en base, l'ordre de la réaction est intermédiaire entre 1 et 2, mais que pour des concentrations plus élevées  $> 0,2 N$ , la cinétique suit un ordre 2.

Le produit de la réaction est constitué essentiellement par un mélange d'oléfine-3,4 et d'oléfine-2,3 dans des proportions égales (tableau II). Lorsque l'analyse des produits formés est effectuée après 10' temps de demi-réaction, l'oléfine-2,3 n'est présente qu'à l'état de trace. En effet cette oléfine n'est pas stable dans le milieu réactionnel et s'isomérisse en oléfine-3,4. C'est pourquoi nous avons déterminé les pourcentages des produits formés pour un faible avancement réactionnel. Les valeurs rapportées ont été

corrigées en tenant compte de la vitesse d'isomérisation, de sorte qu'elles correspondent à un maximum pour l'oléfine-2,3 et à un minimum pour l'oléfine-3,4.

TABLEAU I

Etude cinétique des réactions d'élimination du tosyloxy-3a phényl-4a bicyclo (4.2.0) octane trans provoquées par tBuOK complexé ou non dans le tertiobutanol.

$$t = 65^{\circ}\text{C} \quad (I_b) = (I'_b) = 0,07 \text{ M}$$

	$k_2$ mol <sup>-1</sup> l s <sup>-1</sup>	$k_H/k_D$
$I_b$ (tBuOK) < 0,2 N	1 < ordre < 2	
(tBuOK) > 0,2 N	ordre 2	
(tBuOK) = 0,25 N	$1,79 \cdot 10^{-5}$	
$I'_b$ " "	$1,56 \cdot 10^{-5}$	1,15
$I_b$ (tBuOK) = (18C6) = 0,25 N	$4,7 \cdot 10^{-3}$	
$I'_b$ " " "	$4,7 \cdot 10^{-3}$	1,00

TABLEAU II

Produits formés au cours des réactions du tosyloxy-3a phényl-4a bicyclo (4.2.0) octane trans dans des milieux tBuOK/tBuOH en l'absence et en présence d'éther couronne.

$$t = 65^{\circ}\text{C} \quad (I_b) = 0,07 \text{ M.}$$

	Oléfine-2,3	Oléfine-3,4	Produits de substitution
(tBuOK) = 0,22 N 2 % de réaction	48	48	4
(tBuOK) = (18C6) = 0,25 N 13 % de réaction	94	6	0

Puisque l'oléfine-2,3 représente seulement la moitié des produits formés, la modification de l'ordre de la réaction consécutive à l'augmentation de la concentration en base (5) ne peut pas être due seulement à l'intervention croissante d'un mécanisme E2 anti impliquant l'hydrogène H<sub>2</sub> axial, au détriment du mécanisme par paires d'ions (E1ip) provoqué par le solvant. Il semble donc qu'il faille également admettre à côté de l'élimination E2 anti un mécanisme E2 syn concurrent conduisant à l'oléfine-3,4.

En effet, ZAVADA (6a) et BARTSCH (7a) ont montré que l'augmentation de concentration de la base en entraînant une plus grande association des paires d'ions, favorise le mécanisme E2 syn au détriment de l'élimination E2 anti. Afin de mettre en évidence une éventuelle contribution de l'élimination syn bimoléculaire, nous avons déterminé l'effet isotopique cinétique associé à la présence d'un deutérium en position 4. Nous avons ainsi

mesuré un effet isotopique  $k_H/k_D = 1,15$ , valeur très faible pour un effet isotopique primaire, mais cependant bien supérieure à celle attendue pour l'effet isotopique secondaire  $\beta$ -D qui accompagnerait les mécanismes soit par paires d'ions, soit E2 anti. Une valeur  $k_H/k_D = 1,03 - 1,06$  a en effet été trouvée dans la méthanolyse selon Elip du tosyloxy-3e deutério-4a bicyclo (4.2.0) octane trans (8). Or, dans ce composé, le deutérium est axial, et de ce fait, l'orbitale  $\sigma$  C<sub>4</sub>-D est parallèle à l'orbitale p vacante en C<sub>3</sub> ( $\alpha = 0^\circ$ ) ce qui conduit à un effet isotopique  $\beta$ -D maximum (9), alors que pour le composé I<sub>b</sub>' la liaison C<sub>4</sub>-D équatoriale fait un angle de  $65^\circ$  environ avec l'orbitale p vacante, ce qui implique un effet isotopique bien moindre.

Afin de confirmer de façon indirecte cette intervention éventuelle d'une élimination syn bimoléculaire, nous avons étudié la cinétique de la réaction en présence de l'éther couronne 18-6 (18C6). Il a en effet été montré (6b, 7) que l'addition d'un éther couronne dans un milieu tBuOK/tBuOH défavorise fortement les réactions E2 syn, car la complexation du cation K<sup>+</sup> provoque la dissociation des paires d'ions et empêche la formation de l'état de transition cyclique.

Les résultats cinétiques consignés dans le tableau I montrent qu'en présence d'éther couronne, la réaction présente un facteur d'accélération égal à 265, et que l'effet isotopique devient nul. Cette variation de l'effet isotopique semble en faveur de la régression de la part prise dans la réaction par un mécanisme E2 syn, comme l'indique l'analyse des produits formés (tableau II). Elle ne peut pas être attribuée à la seule présence de l'éther couronne pour les deux raisons suivantes :

La vitesse de l'élimination bimoléculaire anti du bromo-1 aryl-2 éthane dans des milieux tBuOK/tBuOH est fortement accélérée ( $k \times 250$ ) par la présence d'éther couronne (10), mais on n'observe pas de modification de l'effet isotopique avec le composé dideutérié en C<sub>2</sub>. La dissociation des paires d'ions par l'éther couronne n'entraîne donc pas de modification de la structure de l'état de transition pour l'élimination anti, mais intervient seulement en augmentant la basicité du milieu et par suite la vitesse de la réaction.

Par ailleurs, BARTSCH (7b) après addition d'éther couronne, n'observe aucune variation de l'effet isotopique  $k_H/k_D$  calculé sur la base des produits formés, pour l'élimination E<sub>2</sub> syn du tosyloxy-1 deutério-2 phényl-2 cyclopentane en milieu tBuOK/tBuOH, bien que l'importance de ce mécanisme diminue alors fortement au profit de l'élimination E2 anti.

Ainsi, les différences d'effets isotopiques cinétiques que nous avons constatées pour le tosylate I<sub>b</sub> semblent confirmer l'intervention d'une élimination E2 syn. En présence d'éther couronne la plus faible participation de ce mécanisme à l'ensemble de la réaction ne permet plus de le déceler par effet isotopique.

Le résultat important de ce travail serait donc la mise en évidence sur la base des mesures cinétiques d'une élimination bimoléculaire syn dans un système cyclohexanique. Certains auteurs (11, 12) ont obtenu précédemment des éliminations d'orientation syn à partir de dérivés cyclohexaniques dans des conditions très fortement basiques, mais une confirmation cinétique montrant qu'il s'agissait bien d'un mécanisme E2 syn n'a pas été apportée, alors que l'éventualité d'un mécanisme E1cb irréversible ne peut pas être exclue.

Pour le composé I<sub>b</sub>, le fait que l'addition d'éther couronne entraîne une ré-

gression du pourcentage d'oléfine-3,4 permet d'exclure cette éventualité. Par ailleurs, la modification de l'ordre de la réaction en fonction de la concentration en base constitue un argument supplémentaire en faveur d'un mécanisme E2 syn que l'on peut considérer comme intermédiaire entre E1 et E1cb (13).

L'aptitude du composé  $I_b$  à donner une réaction E2 syn provient sans doute de la mobilité de l'hydrogène en  $\beta$  géminé à un groupe phényle attracteur associé à la déformation du cyclohexane par sa jonction 1-2 trans avec un cyclobutane. L'étude du tosyloxy-3a phényl-4a bicyclo (4.4.0) octane trans, composé bicyclique non déformé, dans les conditions opératoires utilisées ici, permettra de mettre en évidence l'importance de ce dernier facteur.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1) a- J. ZAVADA, J. KUPRICKA et J. SICHER. Chem. comm., 66 (1967).  
b- J. SICHER. Angew. chem. Inter. Ed., 11, 200 (1972).
  - 2) C.H. DEPUY, G.F. MORRIS, J.S. SMITH et R.J. SMAT. J. Amer. chem. Soc., 87, 2421 (1965).
  - 3) C. LARGEAU, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL. Bull. Soc. chim., 220 (1975).
  - 4) A. CASADEVALL, E. CASADEVALL et M. MONER. Ibid., 2010 (1972).
  - 5) E.S. GOULD. Mechanism and structure in Organic Chemistry - H. Holt and Comp. N.Y. 1959, p. 487.
  - 6) a- J. ZAVADA et J. SVOBODA. Tetrahedron Letters, 23 (1972).  
b- M. SVOBODA, J. HAPPALA et J. ZAVADA. Ibid., 265 (1972).
  - 7) a- R.A. BARTSCH et K.E. WIEGERS. Ibid., 3819 (1972).  
b- R.A. BARTSCH, E.A. MINTZ et R.M. PARLMAN. J. Amer. chem. Soc., 96, 4249 (1974).
  - 8) C. LARGEAU, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL. Bull. Soc. chim., 3912 (1972).
  - 9) a- A. FRY. Chem. Soc. Rev., 1, 163 (1972).  
b- C.J. COLLINS et N.S. BOWMAN. Isotope effects in Chemical reactions, Reinhold, 1970 p. 147.
  - 10) S. ALUNNI, E. BACIOCCHI et P. PERUCCI. J. Org. chem., 41, 2636 (1976).
  - 11) G. GUILLAUMET, V. LEMMEL, G. COUDERT et P. CAUBERE. Tetrahedron, 30, 1289 (1974).
  - 12) M.A. BALDWIN, D.V. BANTHORPE et A.G. LOUDON. J. Chem. Soc., B, 509 (1967).
  - 13) W.H. SAUNDERS, Jr, et A.F. COCKERILL. Mechanisms of elimination reactions - Wiley, N.Y., 1973 p. 48.
-