

ROLE DE LA NATURE DE L'HALOGENE DANS LA DECOMPOSITION
DES HYPOHALOGENITES DU CEDROL

Nicole BENSADOUN, Pierre BRUN, Joseph CASANOVA et Bernard WAEGELL

Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS, Université de Droit, d'Economie
et des Sciences d'Aix-Marseille, rue H.Poincaré, 13397 MARSEILLE Cédex 4.

(Received in France 3 April 1978; received in UK for publication 15 June 1978)

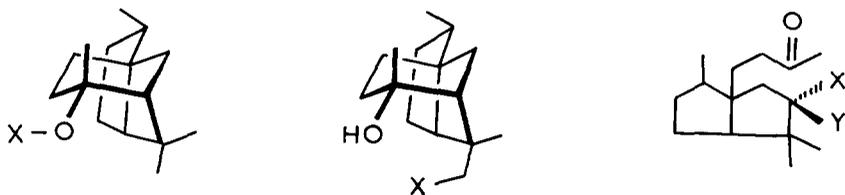
Dans le cadre de nos travaux sur les radicaux alcoxy (1,2) obtenus par décomposition thermique ou photochimique des hypohalogénites (3) nous avons été amenés à étudier le rôle de l'halogène sur l'évolution de ce type de réaction. Celle-ci peut conduire à des réactions de transfert intramoléculaire d'hydrogène ainsi qu'à des réactions de β fragmentation. Nous avons donc examiné de façon comparative le comportement de l'hypobromite 1b, de l'hypochlorite 1c et de l'hypoiodite 1d du cédrole 1a, qui constitue un modèle particulièrement intéressant parce que, dans ce cas, on observe les deux évolutions possibles du radical alcoxy vers l'hétérocyclisation et la β fragmentation.

La préparation et la décomposition des trois hypohalogénites ont été réalisées en utilisant les conditions expérimentales usuellement décrites dans la littérature (4). Ainsi la décomposition thermique de l'hypobromite 1b (2) permet d'isoler 58% de l'éther 4 ainsi que 22% des bromocétones 3a et 3b (7). Dans cette réaction la formation et la décomposition de l'hypobromite ont lieu simultanément et la bromhydrine intermédiaire 2b, précurseur présumé de l'éther 4, n'est pas isolable du fait des conditions expérimentales. La préparation de l'hypochlorite 1c permet de pallier à cet inconvénient. En effet, la décomposition photochimique de 1c (4) conduit aux composés 2c, 3c et 3d (8). La chlorhydrine 2c n'a pu être isolée mais sa présence dans le milieu réactionnel, à côté des cétones 3c et 3d, a été vérifiée de façon certaine :

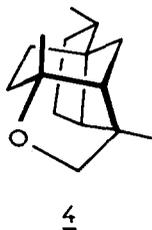
- le mélange brut traité par l'acide paratoluènesulfonique au reflux du benzène conduit à 32% de chloro-13 cédrène 5 (7,9), à 4% de l'éther 4 ainsi qu'à 21% de 3c et 3d (10).

- ce même mélange traité par AgNO₃ dans le méthanol conduit à 4 à côté de 3c et 3d qui restent inchangés (réaction contrôlée par chromatographie en phase vapeur).

De même, la décomposition thermique de 1c (4), suivie du traitement du mélange réactionnel par l'acide paratoluènesulfonique et chromatographie



<u>1a</u>	X = H	<u>1a</u>	<u>3a</u>	X = Br	Y = H
<u>1b</u>	X = Br	<u>2b</u>	<u>3b</u>	X = H	Y = Br
<u>1c</u>	X = Cl	<u>2c</u>	<u>3c</u>	X = Cl	Y = H
<u>1d</u>	X = I	<u>2d</u>	<u>3d</u>	X = H	Y = Cl
			<u>3e</u>	X = I	Y = H
			<u>3f</u>	X = H	Y = I



sur gel de silice conduit également au dérivé chloré 5 (31%), à l'éther 4 (12%) et aux cétones de β fragmentation 3c et 3d (27%).

La réaction de β fragmentation conduisant aux cétones halogénées 3 a lieu aussi bien lors de la décomposition thermique de 1b que lors de la décomposition thermique ou photochimique de 1c. Ces résultats ne concordent pas avec ceux décrits dans la littérature (11) qui ne signalent pas la formation d'iodocétones lors de la décomposition thermique de l'hypoiodite 1d. Nous avons repris cette expérience (4) et obtenu à côté de l'éther 4 (52%) les deux iodocétones 3e et 3f (38%) (7,12).

Ceci montre à l'évidence que, contrairement à ce qui a pu être observé dans certains cas (13), les radicaux alcoxy dérivés des trois hypohalogénites du cédrool évoluent en donnant à la fois des réactions de transfert intramoléculaire d'hydrogène et de β fragmentation. Néanmoins le rapport relatif de ces deux processus varie en fonction de l'hypohalogénite utilisé. Il est égal à 62/38 dans le cas de l'hypochlorite (et ce, que la décomposition soit effectuée photochimiquement à température ambiante ou thermiquement au reflux du CCl_4), à 72/28 dans le cas de l'hypobromite et à 58/42 dans le cas de l'hypoiodite. On peut donc raisonnablement penser que cette variation du rapport transfert intramoléculaire d'hydrogène/réaction de β fragmentation n'est pas due à la nature du solvant (aprotique et apolaire) ni à la température (50 à 80°C), mais plutôt à la nature de l'halogène ou indirectement à la présence du partenaire nécessaire à la formation de l'hypohalogénite (HgO ou $\text{Pb}(\text{OAc})_4$). On

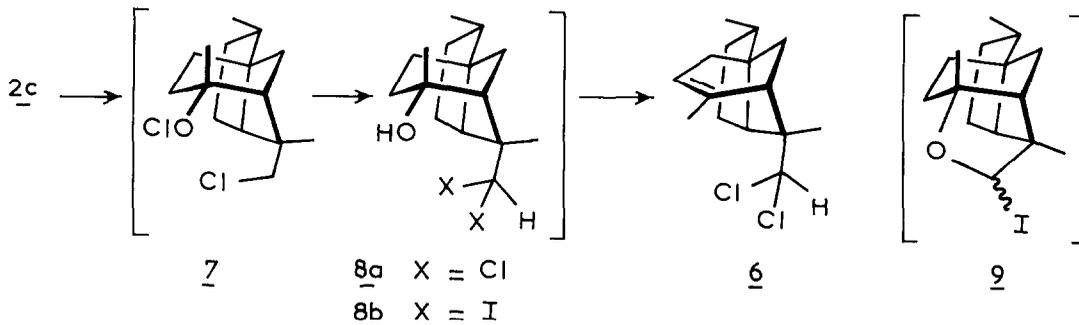
peut noter par contre, que dans tous les cas les deux cétones halogénées isomères résultant de la β fragmentation sont obtenues dans un rapport sensiblement égal à 1.

Le changement d'hypohalogénite permet donc de modifier la répartition des produits formés : ainsi l'utilisation de l'hypobromite permet d'isoler 58% d'oxyde de cédrol 4, tandis que l'emploi d'hypoiodite permet d'isoler jusqu'à 38% des iodocétones 3e et 3f. Enfin l'utilisation de l'hypochlorite permet d'accéder directement au dérivé cédrannique difonctionnalisé 5.

Notes et bibliographie.

- 1 - P.BRUN et B.WAEGELL, *Tetrahedron*, 1976, 32, 1125.
- 2 - P.BRUN et B.WAEGELL, *Tetrahedron*, 1976, 32, 1137.
- 3a- J.KALVODA et K.HEUSLER, *Synthesis*, 1971, p.50.
- b- P.BRUN et B.WAEGELL, *Tetrahedron*, 1976, 32, 517.
- c- C.WALLING, *Bull.Soc.chim.*, 1968, p.1609.
- 4 - L'hypobromite 1b a été préparé selon (5) et décomposé à 50° dans l'hexane. L'hypochlorite 1c a été préparé selon (6) et décomposé soit photochimiquement à 25° dans un mélange CCl₄/CHCl=CCL₂ (90/10) avec une lampe à filament de tungstène, soit thermiquement au reflux du CCl₄ (76°). L'hypoiodite 1d a été préparé selon (3a) et décomposé au reflux du cyclohexane (80°).
- 5 - R.A.SNEEN et N.P.MATHENY, *J.amer.chem.Soc.*, 1964, 86, 5503.
- 6 - C.WALLING et J.A.McGUINNESS, *J.amer.chem.Soc.*, 1969, 91, 2053.
- 7 - Les séparations ont été effectuées par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange pentane/éther comme éluant.
- 8 - 3c : IR(CHCl₃) : 1712, 1390, 1370, 1355 et 850 cm⁻¹.
¹H RMN(CDCl₃) : δ =0,92,d,J=7 (3H) ; 0,96, s (3H) ; 1,02, s (3H) ; 2,19, s (3H) ; 2,3-2,5,m (2H) ; 3,88,dd, J=7,11 (1H)
¹³C RMN(CDCl₃) : δ =14,0(q) ; 19,2(q) ; 24,3(t) ; 28,1(q) ; 29,2(t) ; 30,0(q) ; 35,2(t) ; 40,0(t) ; 45,05(s) ; 45,4(t) ; 47,2(d) ; 51,8(s) ; 56,85(d) ; 69,8(d) ; 208,25(s)
Masse : m/e = 256 (18%, M⁺) ; 258 (4,5%, M+2) ; 221 (18%, M-35) ; 149 (100%).
- 3d : IR(CHCl₃) : 1715, 1390, 1370 et 820 cm⁻¹.
¹H RMN(CDCl₃) : δ =0,98,d,J=7 (3H) ; 1,02,s, (6H) ; 2,17,s (3H) ; 2,2-2,4,m (2H) ; 3,9,dd, J=7 et 12 (1H).
¹³C RMN(CDCl₃) : δ =14,3(q) ; 22,5(q) ; 24,15(q) ; 28,2(t) ; 30,0(q) ; 31,0(t) ; 33,7(t) ; 40,75(t) ; 44,0(s) ; 44,4(t) ; 46,3(d) ; 49,6(s) ; 57,7(d) ; 66,5(d) ; 208,4(s) .
Masse : m/e = 256 (16%, M⁺) ; 258 (4%, M+2) ; 221 (26%, M-35) ; 149 (100%).
- 9 - 5 : IR(CHCl₃) : 1665, 1380 cm⁻¹.
¹H RMN(CDCl₃) : δ =0,84,d,J=7 (3H) ; 1,52,s, (3H) ; 1,71,d,J=2 (3H) ; 3,55,s, (2H) ; 5,3,s, (1H).
Masse : m/e = 238 (33%, M⁺) ; 240 (9%, M+2) ; 119 (100%).

10 - Dans ce cas nous avons également isolé environ 0,5% de dichloro-13,13 cédrène 6. La présence de ce composé peut s'expliquer par la séquence réactionnelle ci-dessous.



Un intermédiaire tel que 8b pourrait également expliquer la formation de l'éther iodé 9 postulé dans (11).

6 : IR(CHCl₃) : 3020, 1620, 1370, 725 cm⁻¹.

¹H RMN(CDCl₃) : δ=0,86,d,J=7 (3H) ; 1,26,s (3H) ; 1,84,s élargi (3H) ; 5,4,s élargi (1H) ; 5,88,s (1H).

Masse : m/e = 272 (24%, M⁺) ; 274 (16%, M+2) ; 276 (3%, M+4) ; 237 (16%, M-35) ; 119 (100%).

11 - K.H.BAGGALEY, H.ERDTMAN et B.SUNDIN, Acta Chem.Scand., 1968, 22, 1709.

12 - 3e + 3f: IR(CHCl₃) : 1715,1380, 1365, 1350 et 780 cm⁻¹.

¹H RMN(CDCl₃) : δ=2,15 et 2,18(s) ; 4,05,dd, J=8 et 10 (1H).

Masse : m/e = 348 (41%,M⁺) ; 221 (100%,M-127)

13 - R.M.BLACK et G.B.GILL, Chem.Comm., 1971, p.172.

Remerciements.

L'une d'entre nous (N.B.) remercie la Société ROUSSEL-UCLAF pour une aide financière.