

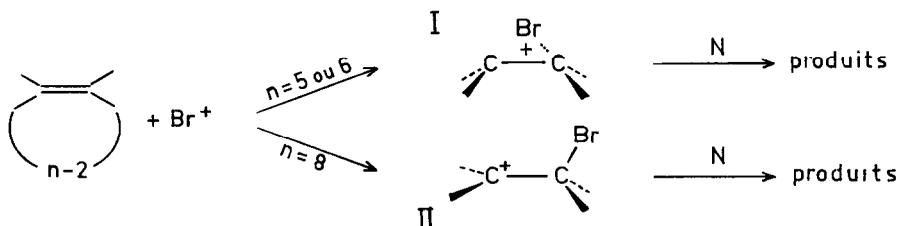
EVIDENCE D'UN INTERMEDIAIRE CARBONIUM DANS LA METHOXYBROMATION DU CYCLOOCTENE *cis*

Paul FRESNET et Jacques-Emile DUBOIS\*

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris VII,  
Associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS - France.

Summary: The formation of transannular products in the bromination of *cis*-cyclooctene by NBA in MeOH is taken as direct evidence for the existence of a carbonium ion intermediate.

Par une étude de réactivité-tension de cycle, nous avons établi la singularité de la bromation du cyclooctène *cis* par rapport à celle des cyclopentène et cyclohexène dans le méthanol (1). Alors que les cycloalcènes de petite taille ( $n = 5,6$ ) réagissent via un ion bromonium I (2), le cyclooctène ( $n = 8$ ) conduirait à un ion  $\alpha$ -bromocarbenium II dans l'étape initiale de l'attaque lente électrophile par  $\text{Br}^+$ .



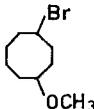
Pour confirmer ce résultat établi par une approche cinétique, nous envisageons ici **une autre** approche de la structure des intermédiaires, étudiés non plus au stade de leur formation, mais à celui de leur disparition dans la seconde étape rapide nucléophile de la bromation. Dans cette étude, l'intermédiaire est considéré comme "réactif" de départ et la distribution des produits retenue comme un critère de sa structure bromonium ou  $\alpha$ -bromocarbenium.

Dans nos conditions cinétiques TFCR (3), l'isolement des produits avec deux nucléophiles  $\text{N}_1 = \text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{N}_2 = \text{Br}^-$  est toutefois difficile dans le cas du cyclooctène, où plusieurs produits régis par la chimiosélectivité sont observés (4). Aussi, nous étudions ici une réaction de méthoxybromation par le N-bromoacétamide (NBA) dans le méthanol, plus simple, qui produit le même intermédiaire, I ou II, opposé à un seul nucléophile, l'ion  $\text{N} = \text{CH}_3\text{O}^-$  (5).

Cette réaction du NBA est conduite suivant un protocole précis (6) pour le cyclooctène *cis* et trois cycloalcènes de petite taille ( $n = 5, 6, 7$ ). Les produits formés sont isolés par distillation sous pression réduite (7) et purifiés ensuite, à 99%, par CPG préparative (DEGS 15%). La structure de ces produits est établie par spectroscopie de masse SM, RMN et IR, dans le cas du cyclooctène (TABLEAU I) et par comparaison RMN avec des échantillons authentiques pour les cycloalcènes inférieurs (6).

TABLEAU I

Analyse des produits de réaction du NBA et du cyclooctène *cis* dans le méthanol à 0°C.

Produits	% <sup>a</sup>	Eb <sub>0,1</sub>	SM <sup>b</sup>		IR <sup>c</sup>		RMN <sup>d</sup>
			m/e	% de P			
	28,5	30°,5	188(P)	100	1640-1645 C=C 3000 H-C=CH 670 1215-1190 H-CBr 1150	δ 5,77 (m,2 -C(H)=C(H)-) δ 4,23 (q,1 -C(H)Br-) δ 2,73 (t,2 -BrCH-C(H <sub>2</sub> )-HC=CH) δ 2,13 (m,4 -C(H <sub>2</sub> )-CH=CH- et C(H <sub>2</sub> )-CHBr-) δ 1,60 (m,4 -CH <sub>2</sub> -)	
1			190(P+2)	87,5	702-630 C-Br 565		
	27	54°,5	220(P)	100	1220-1185 H-CBr 1165 732-655 C-Br	δ 4,10 (m,1 -C(H)Br-) δ 3,40 (m,1 -C(H)OCH <sub>3</sub> -) δ 3,30 (s,3 -OC(H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) δ 2,05 (m,2 -C(H <sub>2</sub> )-CHBr-) δ 1,75 (m,2 -C(H <sub>2</sub> )-CHOCH <sub>3</sub> -) δ 1,55 (m,8 -CH <sub>2</sub> -)	
2			222(P+2)	89,5	1115-1095 HC-O-CH <sub>3</sub>		
	44,5	62°,5	220(P)	100	1220-1185 H-CBr 1145 725-675 C-Br 615	δ 4,25 (m,1 -C(H)Br-) δ 3,20 (m,1 -C(H)OCH <sub>3</sub> ) δ 3,20 (s,3 -OC(H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) δ 2,05 (m,4 -C(H <sub>2</sub> )CHBr-) δ 1,75 (m,4 -C(H <sub>2</sub> )-CHOCH <sub>3</sub> -) δ 1,70 (m,4 -CH <sub>2</sub> -)	
3			222(P+2)	78,5	1085 HC-O-CH <sub>3</sub>		

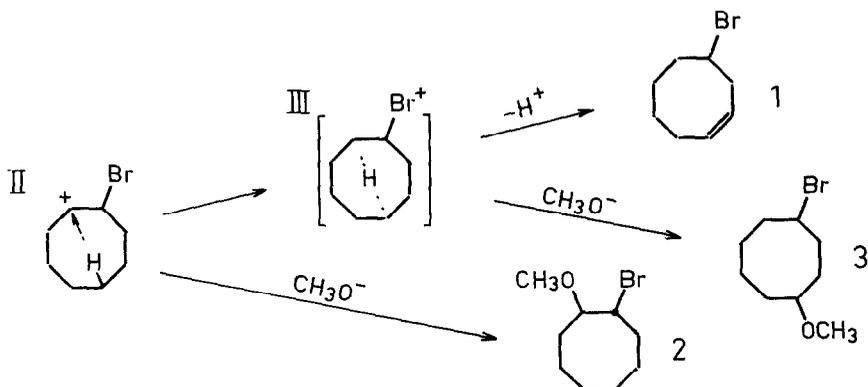
<sup>a</sup> Intersmat IGC 12 DFL (DEGS 5' 1/8" 10% ; T<sub>injecteur</sub> = 165°, T<sub>four</sub> = 80°, T<sub>cellule</sub> = 175° ; % en mole)

<sup>b</sup> Jeol JMF D 100 (15eV) ; % de P : abondance relative par rapport au pic P.

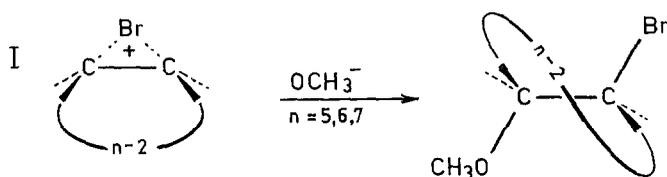
<sup>c</sup> Perkin-Elmer 225 (film, ν et δ en cm<sup>-1</sup>)

<sup>d</sup> Jeol C 60 HL (60 MHz CCl<sub>4</sub>, δ en ppm par rapport au TMS).

Pour l'identification de l'ion carbonium cyclooctanique II probable, on doit tenir compte de son aptitude à se réarranger, par un mécanisme déjà observé de transfert 1,5 (ou/et 1,3) d'ions hydrures (8), en un ion III où la charge positive initiale a migré en γ du brome. Ceci devrait entraîner, dans les produits formés, la présence de composés de structure 1,4. Effectivement, nous avons constaté (TABLEAU I), parallèlement au Br-1 CH<sub>3</sub>O-2 cyclooctane *trans* 2 attendu (27%), plus de 70% de produits "transannulaires", constitués de Br-4 cyclooctène 1 et de Br-1 CH<sub>3</sub>O-4 cyclooctane 3, pour la méthoxybromation du cyclooctène *cis* par le NBA (9).

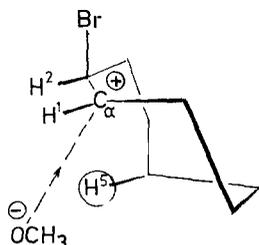
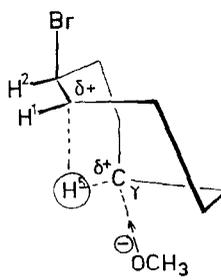


Par contre, dans les mêmes conditions, les homologues inférieurs ( $n = 5,6,7$ ) du cyclo-octène ne donnent pas de produits de réarrangement avec le NBA, mais conduisent uniquement au bromométhoxy-1,2 *trans* "normal" (10), ce qui est en accord avec l'existence d'un ion bromonium



Les résultats de cette étude de produits confirment donc nos conclusions cinétiques (1) et renforcent notre interprétation, pour le cyclooctène-*cis*, d'un intermédiaire carbonium, dans les réactions initiées par des ions  $\text{Br}^+$ . Les interactions transannulaires entre hydrogènes non adjacents étant moindres dans cet intermédiaire hybridé  $\text{sp}^2$  que dans l'ion bromonium, on peut attribuer la formation préférentielle de l'ion carbonium cyclooctanique à une minimisation de la "tension Interne" propre aux cycles moyens (11).

Quant aux pourcentages des produits du cyclooctène et du NBA, ils peuvent s'interpréter à partir de deux facteurs, invoqués également à propos de la bromation des alcènes dans le méthanol (12) : la moindre dureté du site  $\text{C}_\gamma$  (III) par rapport au site  $\text{C}_\alpha$  (II), qui explique la formation de Br-4 cyclooctène 1 (28%) et l'absence de Br-1 cyclooctène; et l'encombrement stérique de l'hydrogène  $\text{H}^5$ , qui défavorise l'attaque *trans* de  $\text{OCH}_3^-$  sur  $\text{C}_\alpha$  (II) au profit de  $\text{C}_\gamma$  (III) relativement plus dégagé (facteur de régiosélectivité  $R = 0,62$ ).

II ( $R_\alpha = 0,38$ )III ( $R_\gamma = 0,62$ )

Des études sont en cours, pour préciser le rôle des deux facteurs : dureté de l'ion et encombrement stérique, dans des systèmes à agents nucléophiles compétitifs ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Br}^-$ ).

#### REFERENCES ET NOTES

- (1) J.E. Dubois et P. Fresnet, Tetrahedron Letters, 2195 (1974).
- (2) Dans les mêmes conditions cinétiques, le cycloheptène ( $n = 7$ ), étudié depuis, réagit de même via un ion bromonium (résultat non publié).
- (3) a) J. Chrétien, M. Durand et G. Mouvier, Bull.Soc.Chim.France, 1966 (1969) ;  
b) TFCR : très faible concentration en réactif :  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  M.
- (4) La présence de deux nucléophiles,  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{Br}^-$ , double le nombre des produits de même structure. La chimiosélectivité mesure l'affinité de ces nucléophiles, par la répartition en produits bromométhoxy et dibromo.
- (5) Dans le méthanol, le NBA est en équilibre avec  $\text{CH}_3\text{OBr}$  considéré comme source de  $\text{Br}^+$  (E.S. Schmidt, W.V. Knilling et A. Ascherl, Ber. 59B, 1280 (1926).
- (6) S. Winstein et R.B. Henderson, J.Amer.Chem.Soc., 65, 2196 (1943).
- (7) Les produits bromométhoxy formés à partir des cycloalcènes se décomposent thermiquement ; il est nécessaire de distiller le mélange réactionnel au-dessous de  $130^\circ\text{C}$ .
- (8) A.C. Cope, S.W. Fenton et C.F. Spencer, J.Amer.Chem.Soc., 74, 5884 (1952).
- (9) Le Br-4 dans 1 est mis en évidence par un triplet "décevant" caractéristique de  $-\text{CH}_2-3$  à  $\delta = 2,7$  ppm (P.W. Henniger, L.J. Dukker et H. Havinga, Rec.Trav.Chem., 85, 1177 (1966); les structures 1,2 et 1,4 de 2 et 3 sont établies par une comparaison des aires des signaux des  $-\text{CH}_2-$  à champ fort. La stéréochimie *trans* du bromométhoxy-1,2 2 est démontrée par la formation, soit de  $\text{CH}_3\text{O}-3$  cyclooctène en présence de KOH, soit du cyclooctène par action de Zn. La stéréochimie de l'isomère 1,4 3, non démontrée, est probablement *cis* par analogie avec les résultats observés ref. (8).
- (10) La structure des bromométhoxy-1,2 cycloalcanes *trans* sont établies par SM et RMN ; leur stéréochimie *trans* est obtenue par une comparaison RMN avec un échantillon authentique de bromométhoxy-1,2 cyclohexane *trans* (6).
- (11) H.C. Brown, J.Chem.Soc., 1248 (1956).
- (12) a) J.E. Dubois, M.H. Durand, G. Mouvier et J. Chrétien, Tetrahedron Letters, 2993 (1975);  
b) J.E. Dubois et J. Chrétien, J.Amer.Chem.Soc., 100, 3506 (1978).

(Received in France 28 December 1978)