

REACTIVITE DES COMPOSES ETHYLENIQUES CYCLIQUES: REACTION DE BROMATION—I

EFFET STERIQUE DESACTIVANT DES POSITIONS AXIALES EN 4 ET 5 DE LA DOUBLE LIAISON CYCLOHEXENIQUE^a

J. E. DUBOIS* et P. FRESNET†

Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005—Paris, France

(Received in France 11 December 1972; Received in the UK for publication 29 May 1973)

Résumé—Les constantes de vitesse $k_{B,2}$ d'addition du brome sur 12 dérivés cyclohexéniques ont été mesurées dans le méthanol. Une diminution concomitante de la réactivité et de la distance au centre réactionnel des positions axiales 4 et 5 occupées par des hydrogènes ou des groupes méthylène est observée et expliquée par un effet stérique désactivant des positions axiales 4 et 5. L'importance de cet effet est chiffrée à 1.8 kcal mole⁻¹ dans le cas d'un méthyle par rapport à un hydrogène. La valeur inhabituellement élevée de cette énergie est interprétée pour le mécanisme AdEC, en invoquant, outre l'existence d'interactions stériques transannulaires primaires, l'intervention d'interactions stériques transannulaires secondaires du type effet de tension "interne" de H. C. Brown.

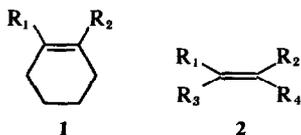
Summary—The rate constants for bromine addition to 12 substituted cyclohexenes have been measured in methanol. A concomitant reduction of reactivity and distance between the reaction center and the 4- and 5-axial positions occupied either by hydrogen atoms or methylene groups is observed and interpreted by a deactivating steric effect of the axial positions 4 and 5. The importance of this effect for methyl relative to hydrogen is evaluated as 1.8 kcal mole⁻¹. This result, interpreted by invoking the AdEC mechanism, is not only consistent with primary transannular steric interactions but also requires the intervention of secondary transannular steric interactions similar to the I-Strain effect proposed by H. C. Brown.

L'étude cinétique de l'addition du brome sur les composés éthyléniques dans le méthanol en présence d'un excès d'ions bromure montre que, pour un même degré de substitution et pour des substituants alcoyles peu encombrants (Me, Et), les dérivés cyclohexéniques 1 sont moins réactifs que les alcènes 2.²

Cette propriété distinctive des dérivés cyclohexéniques—déjà observée dans le cas particulier du cyclohexène et des alcènes disubstitués

($R_1 = R_2 = H$) tant pour la bromation³ que pour de nombreuses autres réactions d'addition⁴—ne peut pas être attribuée à des effets polaires. En effet, la valeur de la constante polaire σ^{*3a} de la chaîne cyclique étant toujours inférieure à celle des substituants $R_3, R_4 = Me, Et$,⁶ les dérivés cyclohexéniques 1 devraient—conformément au caractère électrophile de l'addition du brome et contrairement à ce que l'on observe—être plus réactifs que les alcènes 2. Il est donc probable que des effets stériques désactivants, propres au cyclohexène lui-même, soient à l'origine de la moindre réactivité des dérivés cyclohexéniques 1 par rapport aux alcènes 2 présentant le même degré de substitution.

Un examen de la conformation semi-chaîse la plus stable du cyclohexène^{7,8} met en évidence la présence d'hydrogènes axiaux portés par les carbones C₄ et C₅. Ces hydrogènes, qui n'ont pas leurs équivalents dans le cas particulier du butène-2 cis, sont orientés approximativement de façon parallèle au plan de l'orbitale π de la double liaison. Il peut donc en résulter dans l'état de transition des effets stériques éloignés^{9,10} qui n'existent pas dans les alcènes et qui ont pour origine (a) l'apparition d'interactions stériques transannulaires primaires



$R_1, R_2 = H, Me, Et$
 $R_3, R_4 = Me, Et$

^aArticle XXXVI de la série: "Réactivité des composés éthyléniques: réaction de bromation". Article XXXV: J. E. Dubois et M. F. Ruasse, *J. Org. Chem.* 38, 493 (1973).

†Ce mémoire constitue une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences de Paul Fresnet, soutenue le 10 Avril 1973 devant l'Université de Paris VII.

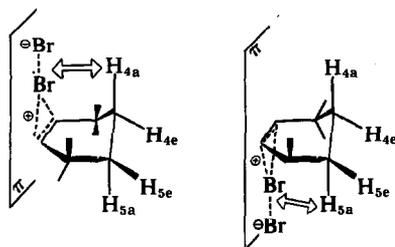


Fig 1. Interactions stériques transannulaires primaires $ISTR_1$ entre le brome et les atomes d'hydrogène H_{4a} et H_{5a} du cyclohexène.

$ISTR_1$ entre le brome et l'hydrogène H_{4a} , ou H_{5a} suivant la face du cycle attaquée initialement. Ces interactions $ISTR_1$, représentées dans la Fig 1, seraient de par leur nature, comparables aux effets stériques "perpendiculaires" décrits par Henbest *et al.* pour les réactions d'addition sur les cyclooléfines,¹¹ (b) un accroissement des interactions stériques transannulaires secondaires $ISTR_2$ entre les hydrogènes H_1 et H_2 et l'hydrogène H_{4a} (ou H_{5a}), consécutif au changement d'hybridation des carbones éthyléniques entre l'état initial et l'état de transition. Ces interactions $ISTR_2$, schématisées dans la Fig 2, seraient de par leur origine analogues aux "effets de tension interne" décrits par Brown.^{12a}

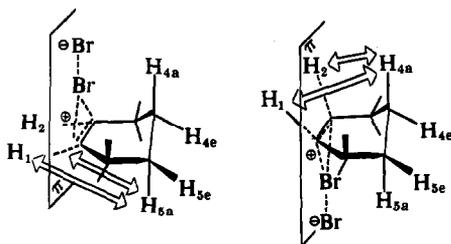


Fig 2. Interactions stériques transannulaires secondaires $ISTR_2$ entre les atomes d'hydrogène H_1 et H_2 et les atomes H_{4a} et H_{5a} du cyclohexène.

Les interactions $ISTR_2$, qui sont vraisemblablement faibles par rapport aux interactions $ISTR_1$ dans le cas du cyclohexène, sont susceptibles de devenir relativement importantes lorsque, le changement d'hybridation des carbones éthyléniques étant suffisamment grand, les hydrogènes H_{4a} ou H_{5a} (ou/et H_1, H_2) du cyclohexène sont remplacés par des groupes alcoyles.

*Bien qu'elle soit le produit de 2 constantes, l'une thermodynamique (K_{CTC}) l'autre cinétique (k_d), la constante de vitesse k_{BR_2} ne dépend que de la variation de l'énergie libre entre l'état initial et l'état de transition de l'étape déterminante. C'est pourquoi, nous ne considérons les interactions transannulaires que dans le complexe de transition, sans tenir compte de l'importance relative de ces interactions dans le CTC et dans le complexe de transition.

Si les positions axiales en 4 et 5 de la double liaison cyclohexénique exercent un effet stérique désactivant, la réactivité devrait donc diminuer pour des dérivés cyclohexéniques choisis de façon à ce que les hydrogènes H_{4a} et H_{5a} soient plus près du centre réactionnel ou soient remplacés par des groupes alcoyles; elle devrait par contre, ne pas varier pratiquement, pour des dérivés dans lesquels les hydrogènes équatoriaux H_{4e} et H_{5e} sont remplacés par des groupes alcoyles.

Aussi dans ce qui suit nous proposons-nous, dans le cas de la bromation dans le méthanol (une réaction connue pour être particulièrement sensible aux effets stériques¹³) de comparer les constantes de vitesse de dérivés cyclohexéniques dans lesquels les carbones C_4, C_5 portent: (a) soit des hydrogènes axiaux, différant par leur nombre et par leur distance du centre réactionnel, (b) soit des substituants alcoyles en conformation unique, équatoriale ou axiale, ou en conformation mixte, axialeéquatoriale.

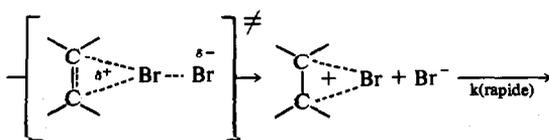
Obtention des constantes de vitesse d'addition du brome libre k_{BR_2} . Résultats

Dans les solvants hydroxyqués, en présence d'un excès d'ions bromure, les constantes de vitesse de bromation sont d'ordre deux, ordre un par rapport au brome et au composé éthylénique respectivement, et obéissent à une relation générale de la forme:¹⁴

$$k_a = \frac{\alpha + \beta [Br^-]}{1 + K [Br^-]}$$

dans laquelle α et β sont les constantes de vitesse de mécanismes élémentaires de bromation avec et sans apport d'ions bromure et K est la constante de formation de l'ion Br_2^- ($Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_2^-$).

Le terme α peut être raisonnablement assimilé à k_{BR_2} constante de vitesse relative à l'addition du brome libre. Comme l'ont vérifié Dubois *et al.*¹⁵ pour le méthanol, ce terme correspond à une addition électrophile dans laquelle un complexe de transfert de charge (CTC) s'ionise sans intervention des entités nucléophiles du milieu (Br^- ou $MeOH$), pour former un ion bromonium:



k_d (déterminant)

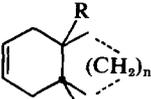
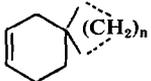
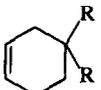
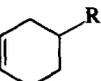
$$\alpha = k_{BR_2} = K_{CTC} \times k_d^{\ddagger}$$

Ce mécanisme d'addition électrophile unimoléculaire, dénommé AdEC₁, permet en effet de rendre compte des résultats essentiels qui découlent du traitement des constantes k_{Br_2} , (a) sensibilité aux effets de structure indépendante des effets de solvant qui s'explique par les propriétés distinctes du CTC et du complexe de transition,^{15b} (b) grande influence du pouvoir ionisant du solvant—comparable à celle des réactions SN₁ de solvolysé^{15b}—qui reflète le degré élevé de séparation des charges dans l'état de transition,^{15b} (c) importance remarquable des effets isotopiques cinétiques secondaires de solvant et des effets de solvation de la partie anionique du complexe qui dénote le rôle de solvant et non de nucléophile du méthanol.^{15c} Si la signification du terme α paraît claire, celle du terme β est par contre plus controversée, plusieurs hypothèses mécanistiques cinétiquement indiscernables étant compatibles avec la relation générale de k_g : addition de Br₂,^{14a} addition de Br₂ suivi de Br⁻,^{14b-f} effet de sel des ions bromure sur k_{Br_2} .^{14g-h}

L'utilisation de k_g au lieu de k_{Br_2} , légitime dans une discussion d'effets de structure lorsque le rapport $Q = \beta/k_{Br_2}$ reste constant dans une série donnée d'oléfines, devient au contraire discutable lorsque Q varie. Dans ce cas en effet, les variations de k_g d'une oléfine à l'autre ne représentent plus uniquement les variations de k_{Br_2} en fonction des effets de structure, mais également la sensibilité différente des constantes de vitesse k_{Br_2} et β à ces effets. Aussi dans cette étude avons-nous pris soin d'isoler les constantes k_{Br_2} pour lesquelles les conditions mécanistiques, bien précisées, autorisent les études d'effets de structure.

Le Tableau 1 rassemble les constantes de vitesse k_{Br_2} d'addition du brome moléculaire des 12 dérivés cyclohexéniques retenus pour cette étude. Ces constantes ont été déterminées dans le méthanol à 25.0 ± 0.1°C pour de très faibles concentrations en réactifs (TFCR ~ 10⁻⁶ mole l⁻¹) à partir de constantes de vitesse globales k_g mesurées à 4 concentrations de bromure de sodium (0.05; 0.100; 0.200; 0.300 mole l⁻¹), ce qui permet de calculer les

Tableau 1. Bromation des dérivés cyclohexéniques dans le méthanol à 25.0 ± 0.1°C: constantes de vitesse expérimentales k_g et k_{Br_2}

N°	Oléfines	n	R	k_g^a				$k_{Br_2}^c$
				0.005 ^b	0.10 ^b	0.20 ^b	0.30 ^b	
1				96 000	65 000	47 500	41 500	680 000
2				36 000	21 500	13 400	11 200	300 000
3		2	H	16 800	12 300	9 450	8 450	110 000
4		3	H	50 500	35 000	27 700	22 700	360 000
5		4	H	114 000	76 500	55 500	50 000	800 000
6		4	CH ₃	2 750	2 000	1 550	1 400	18 000
7		4		10 100	7 200	5 600	4 900	68 000
8		5		8 650	6 300	4 800	4 350	56 000
9			CH ₃	5 500	4 000	2 870	2 600	39 000
10			CH ₃	81 000	57 000	40 000	36 700	570 000
11			C ₂ H ₅	85 000	57 000	40 500	34 500	640 000
12			t-C ₃ H ₁₁	115 000	77 500	54 600	48 500	850 000

^a k_g : constante de vitesse globale déterminée pour 4 concentrations de NaBr (0.05; 0.10; 0.20; 0.30 mole l⁻¹) et exprimée en l mole⁻¹ mn⁻¹. La dispersion moyenne sur kg est de ± 2%.

^bConcentration de NaBr exprimée en mole l⁻¹.

^c k_{Br_2} : constante de vitesse de bromation moléculaire exprimée en l mole⁻¹ mn⁻¹. La dispersion moyenne, estimée graphiquement, est de ± 3% sur k_{Br_2} .

constantes k_{Br_2} par extrapolation graphique de k_2 à $[Br^-] = 0$.*

La valeur de la constante K_{25} , nécessaire au calcul des constantes de vitesse k_{Br_2} , est extraite de l'étude de Dubois et Herzog sur l'équilibre $Br_2 + Br \rightleftharpoons Br_3^-$ dans le méthanol:²⁰ $K_{25} = 177 \text{ l mole}^{-1}$.

Les constantes k_{Br_2} ainsi calculées sont globalement d'ordre deux, ordre un par rapport au brome et ordre un par rapport au dérivé éthylénique.

La méthode cinétique utilisée pour la mesure des constantes de vitesse globales k_2 est celle, déjà décrite par ailleurs, du "concentrostat coulométrique".^{17,18}

DISCUSSION

Dérivés cyclohexéniques comportant des hydrogènes pseudo-axiaux en position 4 et 5 du centre réactionnel

Dans le bicyclo[2.2.2]octène-2, 2 et les oléfines bicycliques[4.n.0] à jonction trans (3,4,5)—dérivés cyclohexéniques de conformation bloquée—le cycle en C_6 insaturé porte, en 4 et 5 de la double liaison, des hydrogènes pseudo-axiaux dont la distance $d_{H-\pi}$ au plan des orbitales p varie d'un composé à l'autre (Fig 3).

En comparant la réactivité des oléfines bicycliques 2-5, il devrait donc être possible de mettre en évidence, l'effet stérique désactivant des positions axiales en 4 et 5 du centre réactionnel pour les dérivés cyclohexéniques en général et pour le cyclohexène en particulier.

Dans ce but, nous comparerons les constantes de vitesse k_{Br_2} du bicyclo[2.2.2]octène-2, 2 et de la Δ^2 -

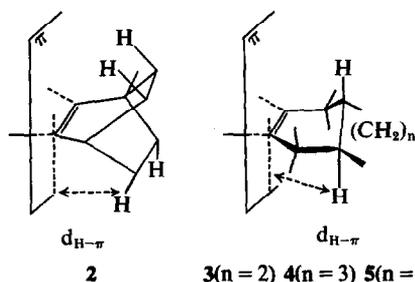


Fig 3. Distances $d_{H-\pi}$ † dans les oléfines bicycliques 2,3,4,5.

*La signification mécanistique des constantes β , accessibles par le même traitement, sera analysée lorsqu'on aura précisé les modes d'influence des effets stérique (ce mémoire) polaire et de tension pour le mécanisme AdEC₁. La quasi constance du rapport Q pour la série ici étudiée ($Q \approx 18$) permet de penser qu'il y a conservation du mécanisme AdEC₁ dans cette série.

† $d_{H-\pi}$ désigne, dans ce qui suit, la distance d entre le plan des orbitales p et un groupe R (ou un atome H) situé en 4 ou 5 de la double liaison cyclohexénique.

‡L'effet inducteur donneur⁶ du cycle en C_6 saturé étant plus faible en β (cas de 5) qu'en α (cas de 2), l'ordre des réactivités que l'on attend des seuls effets polaires devrait être inverse de celui observé.

octaline trans 5 d'une part, et des oléfines bicycliques[4.n.0] à jonction trans 3,4,5, d'autre part.

Bicyclo[2.2.2]octène-2 et Δ^2 -octaline trans. Les atomes d'hydrogène pseudo-axiaux en position 4 et 5 du centre réactionnel sont deux fois plus nombreux dans le bicyclo[2.2.2]octène-2 2 ($H_{5a'}$, $H_{6a'}$, $H_{7a'}$, $H_{8a'}$) que dans la Δ^2 -octaline trans 5 (H_{9a} , H_{10a}). De plus, la distance $d_{H-\pi}$ de ces hydrogènes au plan π , parfaitement définie dans ces structures bicycliques rigides, est moindre dans 2 que dans 5. Ceci résulte du fait que le cycle en C_6 insaturé est en conformation semi-bateau dans le bicyclo[2.2.2]octène-2 2 et en conformation semi-chaise dans la Δ^2 -octaline trans 5 (Fig 4).

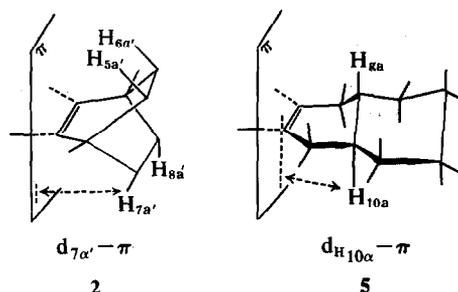


Fig 4. Effet de conformation du cycle sur la distance $d_{H-\pi}$: réduction de $d_{H_{7a'}-\pi}$ dans 2 en conformation semi-bateau par rapport à $d_{H_{10a}-\pi}$ dans 5 en conformation semi-chaise.

On doit donc s'attendre à ce que la constante de vitesse k_{Br_2} de 2 soit inférieure à celle de 5. L'expérience montre qu'il en est bien ainsi (Tableau 1). Ce résultat, inverse de celui que l'on attendrait à partir des seuls effets inducteurs‡ peut être considéré, par conséquent, comme une confirmation de l'effet stérique désactivant des positions axiales en 4 et 5 de la double liaison cyclohexénique.

Le Tableau 1 montre, en outre, que la valeur de la constante de vitesse k_{Br_2} du cyclohexène 1 est légèrement inférieure à celle de la Δ^2 -octaline 5 de conformation semi-chaise et nettement supérieure à celle du bicyclo[2.2.2]octène-2 2 de conformation semi-bateau. Cette observation suggère que le cyclohexène n'est pas totalement en conformation semi-chaise mais existe également, comme l'on fait remarquer Casadevall *et al.* à propos de l'époxydation du cyclohexène,¹⁹ sous l'une de ses formes diplanaires moins stables.^{7b} En effet, dans ces formes étudiées par Bucourt et Hainaut,^{7b} les hydrogènes H_a et H_{5a} , moins axiaux que dans la forme semi-chaise, sont susceptibles d'exercer un effet stérique accru sur l'approche du brome.

Oléfines bicycliques[4.n.0] à jonction trans. Dans les oléfines bicycliques[4.n.0] à jonction trans 3,4,5 les hydrogènes axiaux H_b portés par l'arête du

dièdre Φ de jonction trans du cycle en C_6 insaturé au cycle saturé à $n+2$ atomes de carbone, sont comparables par leur nombre, leur position en 4 et 5 du centre réactionnel et leur répartition de part et d'autre du plan de la double liaison. Cependant, leur distance $d_{H_a-\pi}$ décroît, comme le montre la Fig 5, en même temps que s'ouvre le dièdre Φ , c'est à dire lorsque n diminue.¹⁹

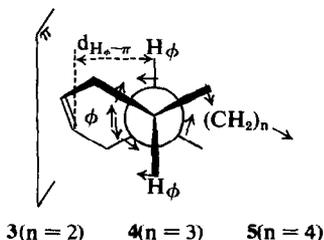


Fig 5. Effet de torsion sur la distance $d_{H_a-\pi}$: réduction de $d_{H_a-\pi}$ par diminution de n entraînant l'ouverture du dièdre Φ dans 3, 4 et 5.

Le fait que la diminution de $d_{H_a-\pi}$ dans la série des trois oléfines 3,4,5 corresponde à une diminution de la constante k_{Br_2} (Tableau 1): $k_{Br_2}^5 > k_{Br_2}^4 > k_{Br_2}^3$,* peut donc être considéré comme une autre vérification de l'effet stérique désactivant des positions axiales en 4 et 5 de la double liaison cyclohexénique.

La séquence donnée précédemment est identique à celle qu'ont observée Casadevall et al. pour l'époxydation des mêmes oléfines 3,4,5;¹⁹ toutefois, comme il apparaît Tableau 2, la sensibilité de la bromation aux effets stériques des hydrogènes H_a est nettement supérieure à celle de l'époxydation. Cette observation tend à montrer que l'effet désactivant des positions axiales en 4 et 5 de la double liaison cyclohexénique est plus important dans la bromation que dans l'époxydation.¹⁹

Dérivés cyclohexéniques monoalcoyl et dialcoyl substitués en position 4

D'après ce qui précède, le remplacement d'un hydrogène H_a (ou H_s) du cyclohexène en conformation semi-chaise par un groupe alcoyle devrait être sans effet sur la réactivité lorsque cet hydrogène est équatorial et provoquer au contraire, une diminution de la réactivité lorsque cet hydrogène est axial. Ces conséquences de l'effet stérique désactivant des positions axiales 4 et 5, seront examinées dans ce qui suit, dans les cas suivants: dérivés cyclohexéniques de conformation unique, équatoriale ou axiale et dérivés cyclohexéniques en conformation mixte axiale=équatoriale.

Tableau 2. Variations des constantes de vitesse relatives $k(n)/k(4)$ des oléfines bicycliques [4.n.0] trans en fonction de n pour la bromation et l'époxydation

Composé	n	$k(n)/k(4)$	
		bromation†	époxydation ¹⁹
3	2	0.14	0.44
4	3	0.46	0.89
5	4	1.00	1.00

† Cette étude.

Dérivés cyclohexéniques de conformation équatoriale. On peut considérer que le t-pentyl-4 cyclohexène 12 et la Δ^2 -octaline trans 5 dérivent formellement d'un même cyclohexène de conformation semi-chaise dans lequel les deux hydrogènes équatoriaux H_a et H_s sont successivement remplacés par des groupes alcoyles. Le fait que les constantes de vitesse k_{Br_2} de ces deux oléfines soient identiques, aux erreurs expérimentales près (Tableau 1), montre que l'effet stérique des positions équatoriales en 4 et 5 est pratiquement négligeable. Ce résultat qui s'explique par l'absence de parallélisme entre les positions équatoriales et le plan π , confirme donc de façon indirecte l'effet stérique déstabilisant des positions axiales en 4 et 5 de la double liaison cyclohexénique.

La quasi-identité des valeurs de k_{Br_2} du t-pentyl-4 cyclohexène 12 et de la Δ^2 -octaline trans 5 montre également que les effets désactivants de ces positions occupées par des hydrogènes sont comparables dans les oléfines 5 et 12. Cependant, il est probable que les effets stériques respectifs des atomes d'hydrogène H_{4a} et H_{5a} dans 12, molécule dissymétrique, ne sont pas équivalents, contrairement à ceux des atomes d'hydrogène H_9 et H_{10} dans 5, molécule symétrique (Figs 6 et 7). En effet la prépondérance des produits d'addition cis par rapport aux produits d'addition trans pour l'hydroboration du t-butyl-4 cyclohexène²⁰ et l'époxydation du méthyl-1 t-butyl-4 cyclohexène,²¹ du méthyl-1 i-propyl-4 cyclohexène²² et du t-butyl-4 cyclohexène²³ montre que dans les cyclohexènes substitués en 4 par des groupes alcoyles encombrants équatoriaux, tel le t-pentyl cyclohexène 12, l'hydrogène H_{4a} est plus proche du centre réactionnel que l'hydrogène H_{5a} , par suite des interactions de type Thorpe-Ingold²⁴ entre H_{4a} et le substituant alcoyle encombrant en 4 (Fig 6).

On peut en déduire, en tenant compte de l'égalité déjà mentionnée des constantes k_{Br_2} de 12 et 5, que la distance $d_{H_9-\pi}$ (ou $d_{H_{10}-\pi}$) dans 5 est comprise entre les distances $d_{H_{4a}-\pi}$ et $d_{H_{5a}-\pi}$ dans 12 (Figs 6 et 7). La réduction de $d_{H_9-\pi}$ par rapport à $d_{H_{4a}-\pi}$ pourrait s'expliquer par la prépondérance des interactions di-axiales 1.3 entre H_9 et les atomes d'hydrogène du cycle en C_6 saturé sur les interactions "pseudo-

* $k_{Br_2}^N$: désigne, dans ce qui suit, la constante de vitesse de bromation de l'oléfine consignée sous le numéro N dans le Tableau 1.

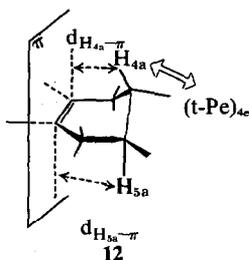


Fig 6. Effet d'interactions entre atomes non liés sur la distance $d_{H-\pi}$ dans 12: réduction de $d_{H_{4a}-\pi}$ par rapport à $d_{H_{5a}-\pi}$ (effet Thorpe-Ingold).

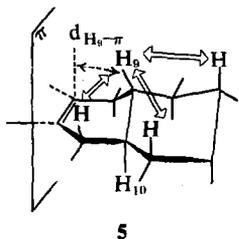


Fig 7. Effet d'interactions entre atomes non liés sur la distance $d_{H-\pi}$ dans 5: réduction de $d_{H_{10}-\pi}$ (ou $d_{H_{10}-\pi}$) par prépondérance des interactions diaxiales 1-3 $H_9 \rightleftharpoons$ cycle en C_6 saturé sur les interactions pseudo-diaxiales 1-3 $H_9 \rightleftharpoons$ cycle en C_6 insaturé.

diaxiales" 1-3 entre H_9 et les atomes d'hydrogène du cycle en C_6 insaturé (Fig 7).

Dérivés cyclohexéniques de conformation axiale. Mise en évidence des interactions $ISTR_2$. La comparaison des constantes de vitesse k_{Br_2} de la Δ^2 -octaline trans 5 et de la méthyl-9 Δ^2 -octaline trans 6 (Tableau 1) montre que le remplacement d'un hydrogène axial [H_9 dans 5 (Fig 8)] en position 4 de la double liaison cyclohexénique par un groupe méthyle [$(CH_3)_9$ dans 6 (Fig 8)] provoque une diminution de la réactivité d'un facteur supérieur à 40.

Si elle corrobore bien l'effet stérique désactivant des positions axiales en 4 et 5 de la double liaison cyclohexénique, cette diminution de réactivité apparaît par contre "anormalement" importante par rapport à celle que l'on attend à partir des résultats de l'époxydation des dérivés cyclohexéniques.²³⁻²⁵ En effet, d'après le modèle stérique proposé par Rickborn et Lwo pour expliquer les résultats stéréochimiques et cinétiques de l'époxydation des cyclohexènes monoalcoyl substitués-4,²³ les valeurs de la constante de vitesse $k_{Br_2}^5$ de 5 et des constantes de vitesse partielles ($k_{Br_2}^5$)_{cis} et ($k_{Br_2}^5$)_{trans} de 6 devraient être telles que ($k_{Br_2}^5$)_{cis} < ($k_{Br_2}^5$)_{trans} = $k_{Br_2}^5/2$. De plus, étant donné que l'époxydation de 6 conduit de façon stéréospécifique à l'époxyde trans,²⁵ la constante de vitesse partielle ($k_{Br_2}^5$)_{cis} devrait être nulle. Par rapport à la réactivité de la Δ^2 -octaline trans 5, la

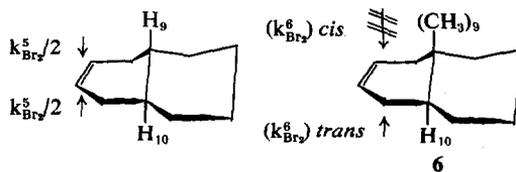


Fig 8. Constante de vitesse de l'octaline 6 calculée en considérant le blocage de $(CH_3)_9$ dans 6 [($k_{Br_2}^6$)_{cis} = 0] et l'identité des effets stériques de H_{10} dans 6 et 5 [($k_{Br_2}^6$)_{trans} = $k_{Br_2}^5/2$]: ($k_{Br_2}^6$)_{calc} = $k_{Br_2}^5/2 = 4 \times 10^5$ l mole⁻¹ min⁻¹.

réactivité de la méthyl-9 Δ^2 -octaline trans 6 devrait donc (Fig 8) être plus faible de deux fois (($k_{Br_2}^6$)_{calc} = $k_{Br_2}^5/2 \approx 4 \times 10^5$ mole l⁻¹ min⁻¹) et non de 40 fois (($k_{Br_2}^6$)_{exp} $\approx 2 \times 10^4$ l mole⁻¹ min⁻¹).

L'abaissement inattendu de la réactivité de 6 par rapport à 5 montre que le modèle stérique de Rickborn, valable dans le cas de l'époxydation des octalines 5 et 6,²⁶ ne l'est plus pour la bromation. Etant donné que ce modèle ne tient compte que des interactions $ISTR_1$ entre le brome et les atomes d'hydrogène H_{10} dans 5 et 6, son inadéquation présente peut s'expliquer soit par un accroissement des interactions $ISTR_1$ de 6 par rapport à celles de 5, soit, les interactions $ISTR_1$ étant identiques dans 5 et 6, par l'existence d'interactions $ISTR_2$ plus importantes dans 6 que dans 5.

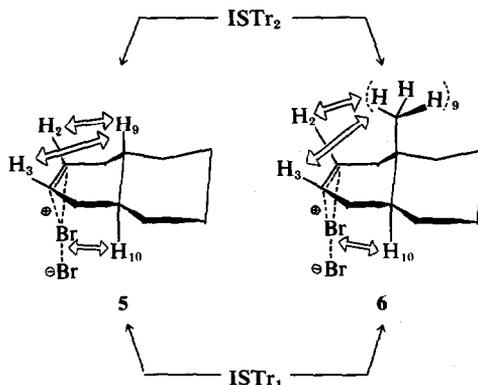


Fig 9. Interactions $ISTR_1$ et $ISTR_2$ dans les états de transition des octalines 5 et 6: Prédominance de $ISTR_2$ dans 6 due à l'effet "méthyle \leftrightarrow H_3 ".

L'hypothèse d'interactions $ISTR_1$ entre le brome et l'atome d'hydrogène H_{10} , plus élevées dans 6 que dans 5, implique que la distance $d_{H_{10}-\pi}$ dans 6 soit inférieure à celle $d_{H_{10}-\pi}^5$ dans 5. Or, du fait qu'elle suppose un changement de conformation de l'octaline 6, une telle réduction de la distance $d_{H_{10}-\pi}$ paraît peu probable. En effet, l'addition diaxiale trans et antiparallèle²⁷ du brome sur le (5 α)-cholestène-2,²⁸ qui inclut dans sa structure un motif hydrocarboné identique à l'octaline 6, montre que la présence d'un méthyle angulaire dans les systèmes bicycliques à jonction trans n'entraîne pratiquement pas de

déformation de ces systèmes. Ceci résulte vraisemblablement, comme le montrent les calculs de Bucourt et Hainaut,^{7b} des contraintes stériques imposées par la rigidité des dérivés bicycliques. Il est donc probable que les interactions $ISTR_1$ sont comparables dans les octalines **5** et **6** et que la réactivité "anormalement" basse de la méthyl-9 octaline trans **6** par rapport à celle de la Δ^2 -octaline trans **5** résulte du fait que les interactions $ISTR_2$ entre les hydrogènes H_2, H_1 et le groupe méthyle dans **6** sont plus importantes que les interactions $ISTR_2$ entre les hydrogènes H_2, H_3 et l'hydrogène H_9 dans **5** (Fig 9). L'importance relative de ces interactions $ISTR_2$ dans **5** et **6** correspond à l'écart entre les constantes de vitesse ($k_{Br_2}^{calc}$ et $k_{Br_2}^{exp}$) de la méthyl-9 Δ^2 -octaline **6** (Fig 8). La valeur de 1.8 kcal mole⁻¹ calculée à partir de l'écart précédent, représente donc l'énergie d'interaction $ISTR_2$ d'un groupe méthyle par rapport à l'hydrogène. Cette énergie, quoique notablement inférieure à celle de 3.5 kcal mole⁻¹ existant entre un ion bromonium²⁹ et un ion α -bromocarbonium³⁰ est susceptible de destabiliser le complexe de transition bromonium en faveur d'un complexe de moindre symétrie dans lequel les interactions $ISTR_2$ entre l'hydrogène H_2 et le groupe méthyle sont plus faibles (Fig 10).

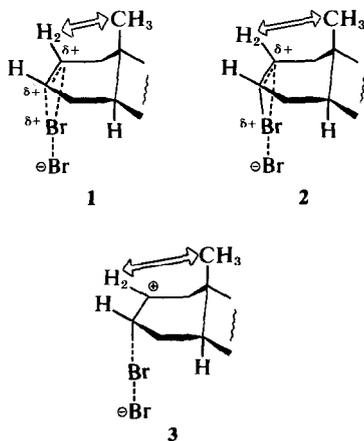


Fig 10. Effet d'hybridation du complexe de transition sur les interactions $ISTR_2$: diminution des interactions $ISTR_2$ $H_2 \rightleftharpoons CH_3$ de l'ion bromonium symétrique **1** à l'ion α -bromocarbonium **3**.

Confirmation de l'existence des interactions $ISTR_2$. La séquence décroissante des constantes de vitesse k_{Br_2} observée dans la série des trois dérivés cyclohexéniques disubstitués-4,4 **7,8,9** (Tableau 1): $k_{Br_2}^7 > k_{Br_2}^8 > k_{Br_2}^9$ peut être regardée comme une conséquence, sinon comme une confirmation de l'existence des interactions $ISTR_2$. En effet, dans cette série (Fig 11) l'angle θ formé par les deux substituants en 4,4 du centre réactionnel est inférieur à l'angle tétraédrique $\theta_0 = 109^\circ 28'$ dans le

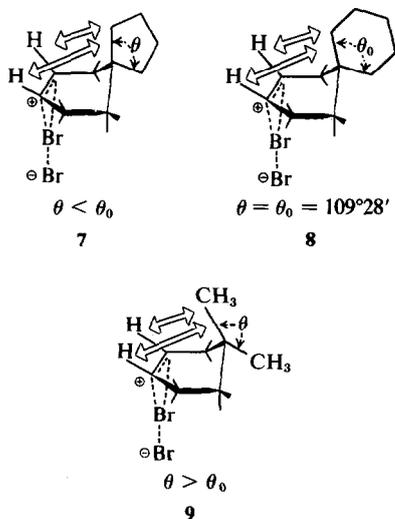


Fig 11. Effet de flexion d'angle sur les interactions $ISTR_2$: accroissement des interactions $ISTR_2$ par ouverture de l'angle θ dans **7, 8** et **9**.

spiro[4.5]décène-7 **7**; il est égal à cet angle dans le spiro[5.5]undécène-2 **8**; il est enfin supérieur à θ_0 dans le diméthyl-4,4 cyclohexène **9** par suite de l'effet "gem-dialcoyl".²⁴

Par conséquent, la distance entre le groupe axial en 4 (méthyle ou méthylène) et le centre réactionnel est plus grande dans **7** que dans **8**, et plus grande dans **8** que dans **9**, ce qui correspond à un accroissement des interactions $ISTR_2$ de l'oléfine **7** à l'oléfine **9** (Fig 11). Le fait que la constante de bromation diminue de **7** à **9** (Tableau 1) tend donc à accréditer l'existence des interactions $ISTR_2$. Conformément à ces interactions, la valeur plus élevée des constantes de vitesse k_{Br_2} des oléfines **7,8,9** par rapport à la constante de vitesse k_{Br_2} de la méthyl-9 Δ^2 -octaline trans **6** signifie que le groupe méthyle, ou méthylène, dans **7,8,9** est plus éloigné du centre réactionnel que ne l'est le groupe méthyle dans **6**. Ceci peut être imputé aux interactions diaxiales 1.3 déjà évoquées (Fig 7) entre le méthyle angulaire et les hydrogènes axiaux du cycle en C_6 saturé dans **6**, interactions qui n'existent pas dans les dérivés cyclohexéniques disubstitués-4,4 **7,8,9**.

Dérivés cyclohexéniques de conformation mixte axiale équatoriale. Malgré leur structure plus simple, les alcoyl-4 cyclohexènes **10-12** constituent, par rapport aux oléfines bicycliques **2-8**, des systèmes plus complexes à étudier du point de vue des relations réactivité—effet stérique des positions axiales 4 et 5. Ceci résulte de ce que ces systèmes mobiles^{12b} se broment, contrairement aux oléfines bicycliques rigides, dans deux conformations, axiale et équatoriale en équilibre, dans lesquelles la position axiale en 4 est occupée soit par un groupe alcoyle, soit par un atome d'hydrogène. De ce fait (Fig 12), la constante de vitesse de bromation k_{Br_2}

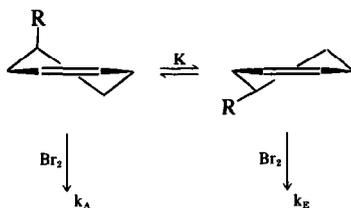


Fig 12. Processus réactionnel de la bromation des alcoyl-4 cyclohexènes.

des alcoyl-4 cyclohexènes 10-12 est une expression composite

$$k_{Br_2} = \frac{k_A + K k_E}{1 + K}$$

qui fait intervenir la constante d'équilibre conformationnelle K et les constantes de vitesse k_A et k_E des conformères axial et équatorial.

Etant donné que k_E est supérieure à k_A , la décroissance de k_{Br_2} observée dans la série des trois oléfines, t-pentyl-4 cyclohexène 12, éthyl-4 cyclohexène 11 et méthyl-4 cyclohexène 10 (Tableau 1) $k_{Br_2}^{12} > k_{Br_2}^{11} > k_{Br_2}^{10}$ s'explique par le pourcentage de conformère équatorial plus réactif qui diminue, lorsque la taille du groupe alcoyle en 4 décroît.^{5b} Ce pourcentage, dans le cas particulier du méthyl-4 cyclohexène 10—pour lequel k_E et k_A sont respectivement égales, d'après ce qui précède, aux constantes $k_{Br_2}^5 \sim k_{Br_2}^{12}$ et $k_{Br_2}^6$ des composés 5, 12 et 6. ($k_E = k_{Br_2}^5 \sim k_{Br_2}^{12} \sim 8 \cdot 210^3$ l mole⁻¹ min⁻¹, $k_A = k_{Br_2}^6 = 1 \cdot 810^3$ l mole⁻¹ min⁻¹)—est de 70%. La valeur de 0.5 kcal mole⁻¹ de l'énergie de préférence conformationnelle de 10, qui se déduit du pourcentage précédent, est sensiblement inférieure à celle de 1.0 kcal mole⁻¹ estimée par Rickborn et Lwo à propos de l'époxydation.²³

La réactivité plus élevée du t-pentyl-4 cyclohexène 12 par rapport au cyclohexène 1 confirme que cette dernière oléfine n'est pas, contrairement à la première, totalement en conformation semi-chaise. Le fait que le cyclohexène puisse également exister sous l'une de ces formes diplanaires^{7b} moins réactives montre que cette oléfine est un standard moins approprié que 12—ou même que 5, également de conformation semi-chaise—pour chiffrer l'effet stérique conformationnel des substituants alcoyle dans les réactions d'addition sur les dérivés cyclohexéniques de conformation semi-chaise.^{23, 31, 32}

CONCLUSION

L'effet stérique désactivant des positions axiales en 4 et 5 de la double liaison cyclohexénique apparaît donc remarquablement important, dans le cas de la bromation, lorsque l'une de ces positions est occupée par un substituant alcoyle. Les interactions $ISTr_2$ qui expliquent ce résultat suggèrent, du fait qu'elles impliquent un fort chan-

gement d'hybridation $sp^2 \rightarrow sp^3$ des carbones éthyléniques, que l'état de transition est particulièrement éloigné de l'état initial dans la bromation. L'éloignement du complexe de transition par rapport à l'état initial, plus important pour la bromation que pour l'époxydation, permettrait alors d'expliquer que la bromation soit plus sensible que l'époxydation aux effets stériques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cet article les notations symboliques introduites sont les suivantes: $ISTr_{(1,2)}$: Interactions Stériques Transannulaires primaires (secondaires), T.F.C.R.: Très Faible Concentration en Réactif, k_2 : Constante de vitesse globale, mesurée dans le méthanol en présence d'ions bromure, k_{Br_2} : Constante de vitesse d'addition du brome moléculaire, d_{N-N} : Distance d entre un groupe R (ou un atome H) et le plan des orbitales p de la double liaison, $k_{Br_2}^N$: Constante de vitesse de bromation de l'oléfine figurant dans le Tableau 1 sous le numéro N.

Produits

Le bromure de sodium Prolabo R.P.p.a. est desséché à 120°C pendant 24 hr et utilisé sans autre purification. Le méthanol absolu Prolabo est débarrassé de ses impuretés susceptibles de se bromer par deux distillations successives sur le brome. Sa teneur en eau est inférieure à 0.03% en poids.

L'origine des oléfines est indiquée dans le Tableau 3. Toutes ont été purifiées par CPV au moyen d'un appareil Aerograph A 90C. Leur pureté a été ensuite vérifiée, soit avec le même appareil, soit avec un appareil plus sensible à ionisation de flamme Aerograph modèle 600-C "Hy-FI", et reste toujours supérieure à 99%. Le Tableau 3 donne pour chaque oléfine les conditions utilisées (phase et température du four) et le degré de pureté obtenue.

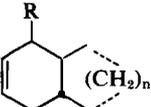
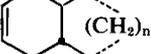
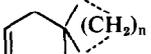
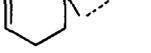
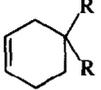
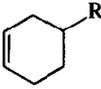
Toutes les oléfines étudiées sont contrôlées par spectroscopie I.R.

Mesures cinétiques

Méthode de mesure de k_2 . Les constantes de vitesse globales k_2 , à partir desquelles sont calculées les constantes de vitesse k_{Br_2} ont été mesurées par la méthode du concentrostat coulométrique dont le principe et le mode de calcul ont été décrits respectivement dans les références 17 et 2, 18. Au relevé manuel du temps coulométrique θ et du temps de réaction $t^{17, 18}$ a été substitué un enregistrement automatique des données t, θ à l'aide d'une imprimante Hewlett-Packard, modèle H 23562 A. Cette imprimante, couplée à un chronomètre électronique au 1/100s conçu et fabriqué au laboratoire, permet, suivant que la durée de la cinétique est supérieure ou inférieure à 10 min, un enregistrement des temps coulométriques θ , soit en temps réel, soit à intervalles constants (0.5-1-2-5-10-20-60s).

La concentration en brome étant maintenue constante pendant la cinétique, la constante de vitesse k_2 d'ordre deux est déterminée en mesurant la constante k_1 de pseudo-premier ordre et la concentration en brome analytique $[Br_2]_0$ ($k_2 = k_1/[Br_2]_0$). La valeur de k_1 est donnée par la pente de la droite $\ln(\theta - \theta_\infty) = -k_1 t$, pour laquelle θ_∞ et θ correspondent aux concentrations initiale et à un instant t de l'oléfine; la valeur de $[Br_2]_0$ est calculée par un dosage arsénométrique en retour.¹⁸

Tableau 3. Origine et purification des produits

N°	Oléfines	n	R	Origine	Purification par CPV		
					Phase	T°C	Pureté
1				Light	NO ₃ Ag + EG 1.50 m	30	99.9%
2				K & K	DEGS 3 m	70	99.8% ^c
3		2	H	a	DEGS 3 m	50	99.8%
4		3	H	a	DEGS 3 m	55	99.5%
5		4	H	a	DEGS 3 m	85	97.7%
6		4	CH ₃	a	DEGS 3 m	75	99.8%
7		4		b	DEGS 3 m	80	99.4%
8		5		b	DEGS 3 m	80	99.5%
9			CH ₃	K & K	NO ₃ Ag + EG 3 m	40	99.6%
10			CH ₃	Chemical Samples	NO ₃ Ag + EG 3 m	50	99.9%
11			C ₂ H ₅	Chemical Samples	DEGS 3 m	30	99.9%
12			t-C ₅ H ₁₁	Chemical Samples	DEGS 3 m	60	99.9%

^aProduit donné par M. le Professeur A. Casadevall.

^bProduit donné par M. le Professeur H. Christol.

^cChromatographie effectuée après dissolution du produit dans le méthanol.

Ordre de réaction. La bonne linéarité, vérifiée à plus de 98% d'avancement de la réaction, de l'expression $\log(\theta_0 - \theta)$ pour le pseudo-premier ordre en fonction du temps, ainsi que la constance des valeurs k_a obtenues à différentes concentrations de brome et de composé éthylénique, montrent que, dans nos conditions expérimentales, la réaction est, pour l'ensemble des composés étudiés, d'ordre 1 par rapport à chacun des deux réactifs.

Constantes obtenues. Les constantes de vitesse k_a déterminées à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ —à raison de 6 essais par constante—à 4 concentrations de NaBr (0.05; 0.10; 0.20; 0.30 mole l⁻¹), et les constantes de vitesse k_{Br_2} qui s'en déduisent par extrapolation à $[\text{Br}^-] = 0$, sont rassemblées dans le Tableau 1. Les constantes k_{Br_2} sont calculées à partir des constantes k_a à l'aide d'un ordinateur PDP 7 Digital Equipment.

Remerciements—Nous exprimons nos remerciements chaleureux au Professeur H. Christol (Montpellier) pour les échantillons d'oléfines spiranniques. Nous remercions particulièrement le Professeur A. Casadevall (Montpellier-Paris) pour les oléfines bicycliques. Ses

résultats sur l'époxydation de ces composés, étudiés dans la RCP 100 (Réactivité des Oléfines), nous ont permis une comparaison riche d'intérêt.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. E. Dubois et P. Fresnet, à paraître
- ²J. E. Dubois et G. Mouvier, *Bull. Soc. Chim. France* 1426 (1968)
- ³G. Mouvier, *Thèse*, Paris (1964)
- ⁴Von G. Collin, U. Jahnke, G. Just, G. Lorenz, W. Pritzkow, M. Röllig et L. Winguth, *J. Prakt. Chem.* 311, 238 (1969)
- ⁵R. W. Taft, Jr., *Steric Effects in organic chemistry*, chap. 13, p. 619, M. S. Newman ed., John Wiley, New York (1956); ⁶*Ibid.* chap. 13, p. 598
- ⁶H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5441 (1957)
- ⁷R. Bucourt, *Bull. Soc. Chim. France* 1262 (1963); ⁸R. Bucourt et D. Hainaut, *Ibid.* 1366 (1965); ⁹R. Bucourt et D. Hainaut, *Ibid.* 4562 (1967).
- ⁹J. F. Chiang et S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1898 (1969)
- ¹⁰W. G. Dauben, G. J. Fonken et D. S. Noyce, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2579 (1956)

- ¹⁰D. J. Pasto et J. A. Gontarz, *Ibid.* **93**, 6909 (1971)
- ¹¹N. S. Crossley, A. C. Darby, H. B. Henbest, J. J. McCullough, B. Nicholls et M. F. Stewart, *Tetrahedron Letters* **398** (1961); ^aH. B. Henbest, *Proc. Chem. Soc.* **159** (1963)
- ¹²E. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, chap. 9, p. 265, MacGraw Hill Book Company Inc., New York (1962); ^b*Ibid.* chap. 8, p. 234
- ¹³G. Mouvier et J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim. France* **1441** (1968)
- ¹⁴P. D. Bartlett et D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 466 (1936); ^aJ. R. Atkinson et R. P. Bell, *J. Chem. Soc.* **3260** (1963); ^bR. P. Bell et M. Pring, *J. Chem. Soc. (B)*, 1119 (1966); ^cN. P. Kanyaeu, *J. Gen. Chem. USSR* **26**, 3037 (1956); ^dN. P. Kanyaeu, *Ibid.* **29**, 825 (1959); ^eN. P. Kanyaeu, *J. Phys. Chem. USSR* **24**, 160 (1950); ^fJ. Guillo, *Thèse 3^e Cycle*, Paris (1963); ^gX. Q. Huynh, *Thèse de Doctorat*, Université Paris (1971)
- ¹⁵J. E. Dubois et F. Garnier, *Spectrochim. Acta* **23A**, 2279 (1967); ^aF. Garnier et J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim. France* **3797** (1968); ^bF. Garnier, R. H. Donnay et J. E. Dubois, *Chem. Comm.* **829** (1971)
- ¹⁶J. E. Dubois et H. Herzog, *Bull. Soc. Chim. France* **57** (1963)
- ¹⁷J. E. Dubois et G. Mouvier, *C.R. Acad. Sci.* **255C**, 1104 (1962)
- ¹⁸J. E. Dubois, M. Ropars et P. Fresnet, *J. Chim. Phys.* **856** (1965)
- ¹⁹M. Maynadier, A. Casadevall et E. Casadevall, *C.R. Acad. Sci.* **269C**, 506 (1969)
- ²⁰D. J. Pasto et F. M. Klein, *J. Org. Chem.* **33**, 1468 (1968)
- ²¹N. A. Lebel et G. G. Ecke, *Ibid.* **30**, 4316 (1965)
- ²²R. M. Bowman, A. Chambers et W. R. Jackson, *J. Chem. Soc. (C)* **612** (1966)
- ²³B. Rickborn et S. Y. Lwo, *J. Org. Chem.* **30**, 2212 (1965)
- ²⁴R. M. Beesley, C. K. Ingold et J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1080** (1915); ^bC. K. Ingold, *Ibid.* **305** (1921)
- ²⁵A. Casadevall, E. Casadevall et M. Lasperas, *Bull. Soc. Chim. France* **4506** (1968)
- ²⁶J. Itier, M. Tournaire et A. Casadevall, *C.R. Acad. Sci.* **271C**, 878 (1970)
- ²⁷J. Valls et Ed. Toromanoff, *Bull. Soc. Chim. France* **758** (1961)
- ²⁸G. H. Alt et D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc.* **4284** (1954)
- ²⁹I. Roberts et G. E. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 947 (1937)
- ³⁰S. Winstein, E. Grunwald et L. L. Ingraham, *Ibid.* **70**, 821 (1948)
- ³¹H. Kwart et L. I. Miller, *Ibid.* **83**, 4552 (1961)
- ³²E. W. Garbisch, Jr., St. M. Schüldcrout, D. B. Patterson et C. M. Sprecher, *Ibid.* **87**, 2932 (1965)